

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon

pour obtenir

le titre de DOCTEUR-INGENIEUR

par

Claude HUGUENY

Licencié ès-Sciences

Ingénieur Chimiste E.S.C.I.L.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE LA SYNTHÈSE DES METHYL-PYRIDINES A PARTIR DE L'AMMONIAC ET DE L'ETHANAL PAR CATALYSE SUR SILICE-ALUMINE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 26 février 1965 devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTE

Président

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

J. DREUX

L. de MOURGUES

} Examineurs

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

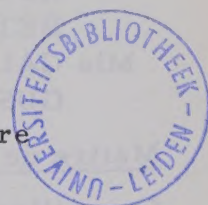
M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON		Minéralogie
PRETTRE		Chimie Industrielle
COURTY		Chimie-Physique
KUHNER		Botanique
MALECOT		Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS		Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie	Chimie
COLONGE		Chimie Organique
JANIN		Physique Générale
FLANDRIN		Géologie appliquée
BERNARD		Physique Industrielle
DUFAY Jean		Astronomie
NIGON		Zoologie Expérimentale
GAUTHIER Henri		Géologie générale
WAUTIER		Zoologie
CHOPIN		Chimie biologique
CUEILLERON		Chimie
BRACONNIER		Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles		Chimie-Physique appliquée
SARAZIN		Physique nucléaire
BOIDIN		Microbiologie et Mycologie
PERES		Physiologie
MESNARD		Electronique
GRANDMONTAGNE		Physique
BOUTILLIER		Minéralogie
LAFOUCRIERE		Physique nucléaire théorique
DREUX		Chimie Organique
TEICHNER		Chimie Industrielle
PAVANS DE CECCATTY		Zoologie
MERLIN		Chimie analytique
DUFAY Maurice		Physique de l'Atmosphère
LUBET		Physiologie
PHILBERT		Physique nucléaire
COHEN-ADAD		Chimie



DAVID Louis
CHANEL
MAURY
DEPRAZ
GAUTHIER Jean
GAUME

Géologie générale
Psychophysiologie
Méthodes mathématiques de la Physique
Physique nucléaire
Chimie
Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON
LAFORGUE
LEGAY
UZAN
CHENEVOY
GINET
ASCH
MICHEL Pierre
DUCET

Mathématiques
Physique
Zoologie expérimentale S. P. C. N.
Physique S. P. C. N.
Géologie appliquée
Zoologie
Physique
Minéralogie
Biologie végétale
Physique

Mle MAITROT
MM. GEVIN
PONASSE
d'INCAN
LEFEBVRE
PERNET
CHERY
BERGEON
Mle GAUTHERON

Géologie générale
Mathématiques
Physique
Mathématiques
Mathématiques
Physique
Physique C. S. U.
Chimie biologique

Maîtres de conférences

Mme ERICSON
MM. MARTEL
MATHIEU
ERBEIA
DESCOTES
PICARD Philippe
LEMOIGNE
DEMARCO
MICHEL Georges
LEBRETON
DAVID Jean
TOUSSET
FEUVRAIS
PICARD Claude
SCHMITT
LAURENT
ROT
BETHOUX
Mle CALAIS
GUSAKOW

Physique générale
Mécanique
Mécanique des fluides
Physique
Chimie organique
Mathématiques
Botanique
Géologie générale
Biochimie
Biologie végétale
Biologie animale
Chimie propédeutique
Physique Electricité
Mathématiques
Physique M. P. C.
Chimie organique
Mathématiques
Mathématiques
Mathématiques
Physique

Maitre de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1951 à 1954 à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exprimer avec assez de gratitude à nos directeurs, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre guide pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire et pour les conditions de travail remarquables dont il nous a fait bénéficier.

A Monsieur le Professeur PRETTRE

Correspondant de l'Académie des Sciences
Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon respect et de ma gratitude.

A Monsieur Y. TRAMBOUZE

Directeur Scientifique au Centre National
de la Recherche Scientifique

En témoignage de mon attachement et de
ma reconnaissance.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel de la Société Chimique de Garland, à laquelle nous exprimons notre gratitude et la remercions de son Président Directeur Général, Monsieur COURRIER, de son Administrateur Général, Monsieur J. LEPEREC et de son Directeur Technique, Monsieur SAUMIER. Nos remerciements vont également à Monsieur GACHAIRE, chef des laboratoires de recherches, pour l'aide et l'attention qu'il nous a témoignées.

Enfin, il nous est agréable de remercier ici nos camarades de laboratoire tant pour leur collaboration que pour le climat sympathique qu'ils ont su créer.

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1961 à 1964 à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire et pour les conditions de travail remarquables dont il nous a fait bénéficier.

Notre reconnaissance va particulièrement à Monsieur TRAMBOUZE, directeur scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a dirigé notre étude et pris une part importante dans son orientation ainsi que dans l'interprétation des résultats.

Nous adressons nos vifs remerciements à Monsieur de MOURGUES, maître de recherche au C.N.R.S., qui nous a initié aux méthodes de la chromatographie en phase vapeur appliquée à la microcatalyse.

La collaboration entre les différents services de l'Institut de Catalyse et avec d'autres laboratoires du C.N.R.S. a été pour nous un concours précieux. A cet égard, nous devons remercier Mademoiselle TCHOUBAR, directeur de recherche à Gif-sur-Yvette, pour les connaissances théoriques des mécanismes réactionnels en chimie organique dont elle a bien voulu nous faire bénéficier, Monsieur MATHIEU, maître de recherche, chef du service de Spectrométrie Infrarouge, Mademoiselle BARTHOMEUF, assistante à la Faculté des Sciences, Monsieur CHARCOSSET, chargé de recherche, Monsieur URBAIN, chef du Laboratoire d'Analyses et le personnel des services techniques dont nous devons souligner la compétence.

Nous remercions Messieurs les Professeurs TEICHNER et DREUX pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel de la Société Chimique de Gerland, à laquelle nous exprimons notre gratitude en la personne de son Président Directeur Général, Monsieur COURBIER, de son Administrateur Général, Monsieur J. LEPERQC et de son Directeur Technique, Monsieur SAUNIER. Nos remerciements vont également à Monsieur GAGNAIRE, chef des laboratoires de recherches, pour l'aide et l'attention qu'il nous a témoignées.

Enfin, il nous est agréable de remercier ici nos camarades de laboratoire tant pour leur collaboration que pour le climat sympathique qu'ils surent créer.

INTRODUCTION

Il y a peu de temps encore, les bases pyridiques étaient tirées des produits de distillation des goudrons de houille. Mais le développement de fabrication anciennes et de dérivés nouveaux (antihistaminiques, agents de protection contre l'humidité, vitamines, remèdes antituberculeux...) ont augmenté la demande en produits pyridiniques alors que l'on distille de moins en moins de goudrons.

Il a donc fallu s'adresser à une autre source de bases pyridiques et, tout naturellement, on a songé à la synthèse catalytique. De nombreuses tentatives de synthèse industrielle ont été faites et, d'une manière générale, consistent à envoyer sur un catalyseur déshydratant un mélange d'ammoniac et d'un ou plusieurs composés organiques possédant soit un groupement carbonyle, soit une triple liaison carbone-carbone.

Les réactifs organiques les plus généralement utilisés sont : l'éthanal (acétaldéhyde), le propenal (acroléine) et le butène-2-al (aldéhyde crotonique). On obtient un mélange de bases pyridiques dont les principales sont : les picolines (méthyl-2, 3 ou 4 pyridine), des pyridines plus alcoylées telles que la méthyl-2-éthyl-5-pyridine et des résidus formés de bases encore plus condensées. La nature et la répartition de ces produits dépendent de l'aldéhyde choisi.

Le mécanisme de cette synthèse doit être très complexe et TCHITCHIBABINE (^{51 à 53}) a eu le mérite de proposer, le premier, un schéma réactionnel de la synthèse avec l'éthanal. Son mérite est d'autant plus grand qu'il n'a utilisé que des méthodes chimiques d'analyse et, étant donné

la complexité des produits, on ne saurait lui reprocher les imperfections de ses résultats. Les techniques récentes telles que la chromatographie en phase gazeuse, doivent permettre l'analyse plus complète et surtout plus rapide des produits, même au cours de la réaction, et, partant, de préciser le mécanisme de la synthèse. C'est ce que nous avons essayé de faire en utilisant la méthode microcatalytique chromatographique, qui consiste à coupler un micro-réacteur avec un chromatographe en phase gazeuse.

Les masses de contact les plus fréquemment utilisées sont des catalyseurs de déshydratation : alumines, silices-alumines et phosphates mixtes. Les propriétés acides de ces solides semblent jouer un grand rôle dans cette synthèse. En effet, d'une part la silice qui ne présente pas de telles propriétés, est inactive, d'autre part, les réactifs, ammoniac et substances carbonylées, possèdent un caractère basique prononcé ; elles se chimisorbent donc facilement sur les sites acides accepteurs d'électrons qui caractérisent ces masses catalytiques. C'est pourquoi nous avons pensé que l'étude de l'influence de l'acidité des catalyseurs pouvait être pertinente dans le présent travail.

Dans ce but, nous avons utilisé d'une part la silice-alumine Ketjen 13 % diversement sodée et très étudiée à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, d'autre part, le même support imprégné de fluorure de plomb comme le recommandent certains brevets ⁽⁸⁾. Les effets de ce sel sur l'acidité du support seront étudiés au cours de ce travail.

Parmi les réactifs utilisés ici, il en est un, l'ammoniac, dont l'interaction avec les gels mixtes de silice-alumine a été déjà très étudiée. Par contre, la nature des transformations que subit l'éthanal gazeux sur ce catalyseur dans le domaine de température de la synthèse, soit 200 à 500°C, n'a fait l'objet d'aucune publication précise à notre connaissance. Nous avons entrepris cette étude dans le but de mettre en évidence d'abord la nature de ces transformations, ensuite le rôle éventuel de celles-ci lors de la synthèse pyridique. Le paramètre principal de cette recherche est l'acidité des

masses catalytiques.

Un parallélisme entre l'évolution des réactions de l'éthanal seul au cours du temps sur ces catalyseurs diversement acides et l'évolution de la synthèse pratiquée dans les mêmes conditions nous a permis de proposer pour le mécanisme de la condensation pyridique un schéma qui, semble-t-il, rend compte des principaux phénomènes observés. Sa justification expérimentale est entreprise par l'étude de l'évolution de l'activité des catalyseurs lors de la synthèse pyridique.

FIGURE 1

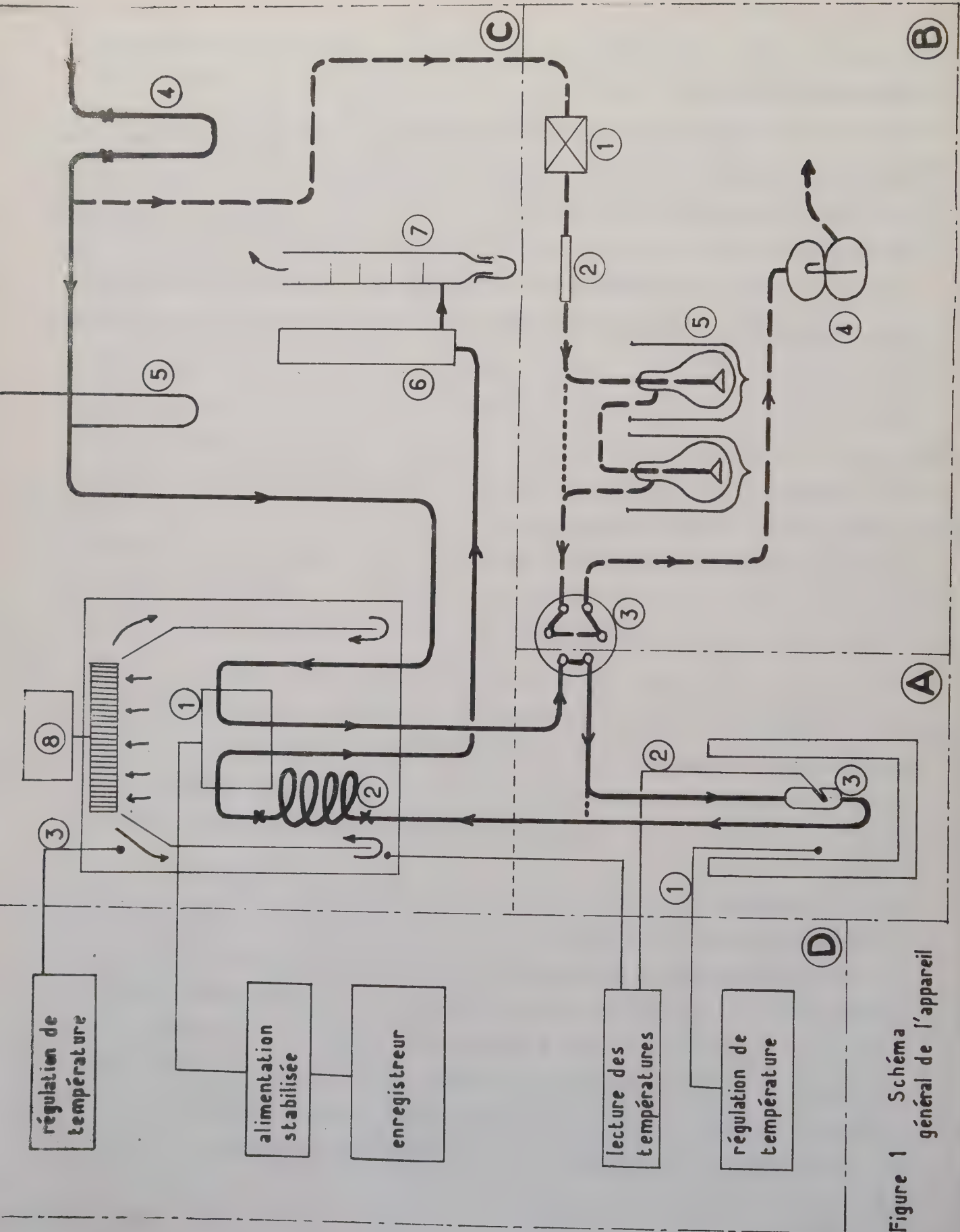


Figure 1 Schéma général de l'appareil

CHAPITRE II

APPAREILLAGE ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La méthode expérimentale utilisée pour réaliser les réactions chimiques étudiées est la technique chromatographique "par injection"⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾. Elle consiste à coupler un microréacteur avec un circuit de chromatographie en phase vapeur, entre le système d'injection et la colonne de séparation. L'appareillage général est schématisé sur la figure 1 où chaque partie affectée d'une lettre correspond respectivement aux fonctions suivantes :

Partie A - MICROREACTEUR -

- (1) thermocouple chromel-alumel de régulation de température,
- (2) thermocouple chromel-alumel de mesure de température,
- (3) réacteur lui-même.

Partie B - CIRCUIT du REACTIF -

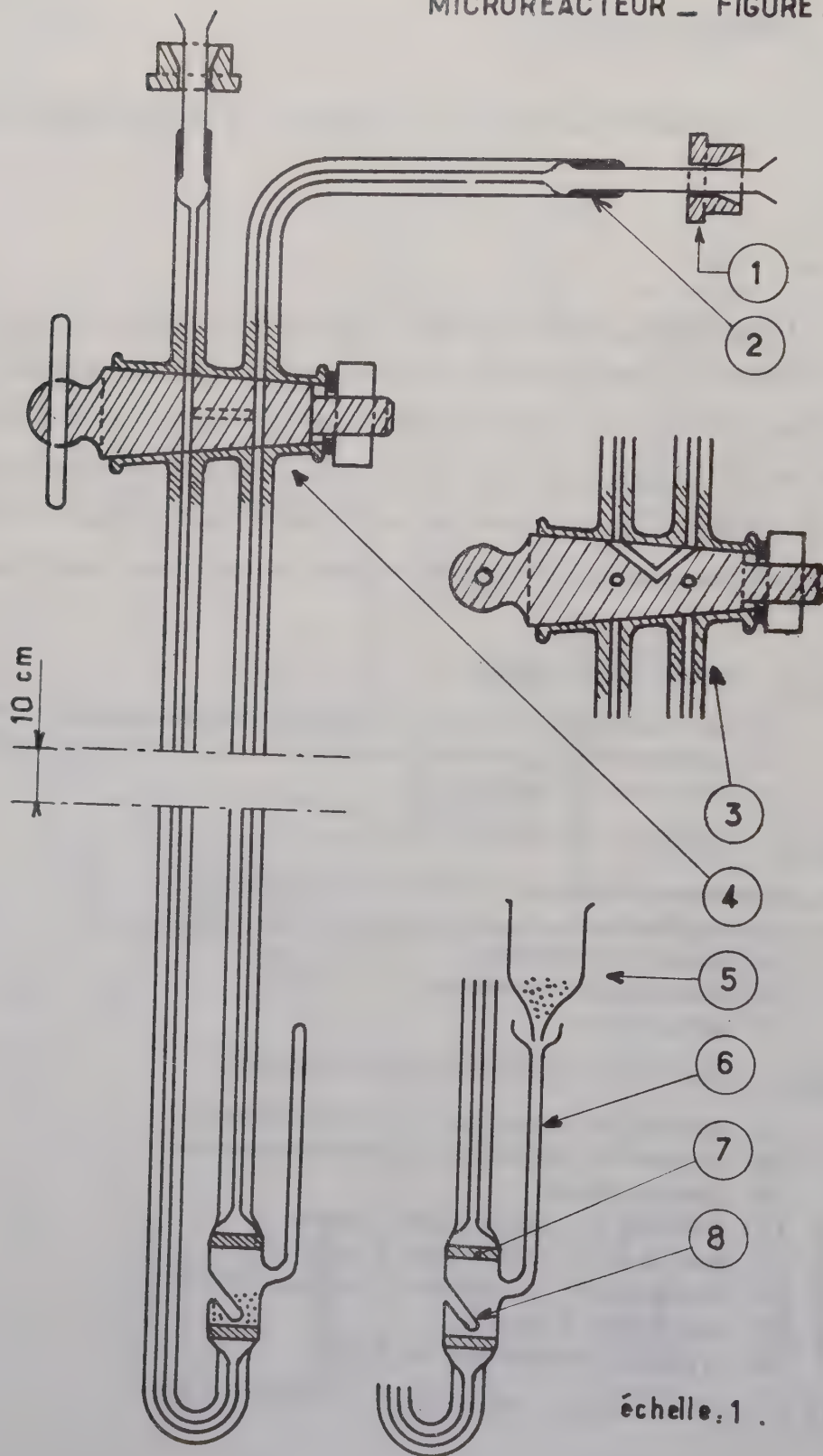
- (1) vanne "Edwards" Microfuite LB 2a,
- (2) capillaire,
- (3) vanne d'injection,
- (4) barboteur antiretour,
- (5) barboteurs.

Partie C - CIRCUIT CHROMATOGRAPHIQUE -

- (1) cellule de détection Gow-Mac Pretzel,
- (2) colonne de séparation interchangeable,
- (3) thermistance,
- (4) colonne de tamis moléculaire,
- (5) manomètre différentiel à mercure,
- (6) débitmètre à capillaire, lecture continue,
- (7) débitmètre à bulle,
- (8) système d'agitation de l'air.

Partie D - CONTROLE, MESURES, REGULATION -

MICROREACTEUR _ FIGURE . 2 _



I - APPAREILLAGE -

A - 1e MICROREACTEUR

Ses caractéristiques technologiques sont données dans le croquis de la figure 2 qui se divise selon :

- (1) joint "RAK" à cônes pour tubes $\varnothing$ 6-4,
- (2) raccord verre-métal,
- (3) vanne téflon, réacteur hors circuit,
- (4) vanne téflon, réacteur en circuit,
- (5) remplissage,
- (6) orifice de remplissage,
- (7) verre fritté n° 2,
- (8) sonde pour thermocouple.

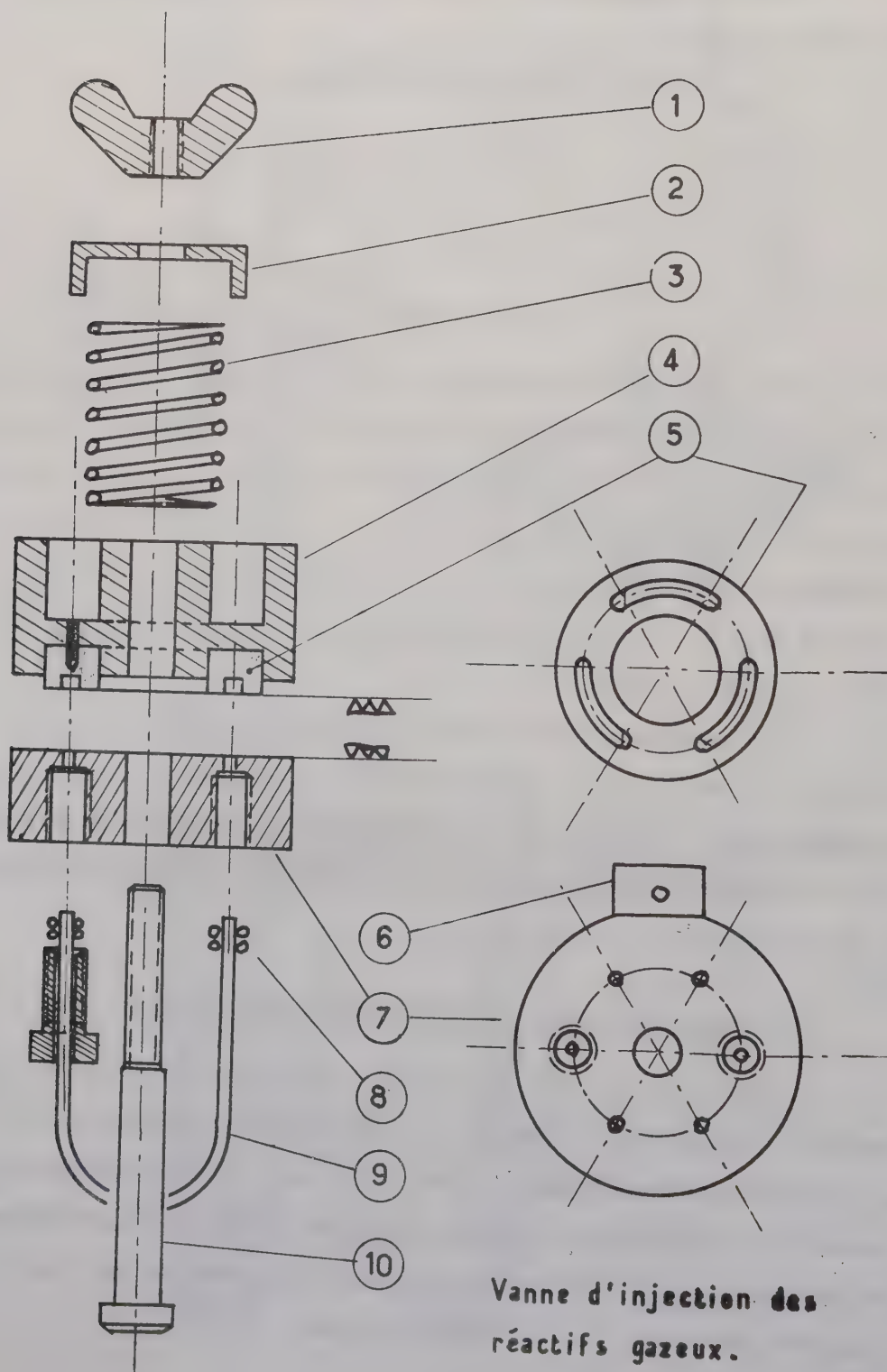
Le microréacteur comprend essentiellement le réacteur proprement dit où le catalyseur est déposé sur un verre fritté n° 2, une vanne en téflon de mise hors circuit du réacteur et les raccords verre-métal. Le téflon a l'avantage de ne pas nécessiter de graisse susceptible d'adsorber des réactifs. De plus, la fragilité des raccords verre-métal exige une vanne dont la manipulation est très douce - qualité présentée par la vanne en téflon contrairement à un robinet en verre graissé.

Les raccords verre-métal rendent difficile le montage et la dépose du réacteur, c'est pourquoi l'introduction et l'extraction du catalyseur se font sans démontage. La première est réalisée par l'orifice d'introduction à l'aide d'un "microentonnoir", la seconde, après ouverture de l'orifice au chalumeau, par entraînement du catalyseur à l'air comprimé.

B - CIRCUIT du REACTIF (ETHANAL SEUL)

L'éthanal provient d'ampoules scellées conservées à 0°C à l'abri de la lumière. Le réactif est obtenu par saturation en éthanal, à 0°C, d'hydrogène sec. Le débit d'hydrogène est réglé par une vanne microfuite EDWARDS LB 2a suivie d'un capillaire. Le débit (environ 2 l/h) est contrôlé par un barboteur antiretour qui doit également éviter la diffusion de l'air extérieur vers la vanne d'injection. Le circuit comprend :

FIGURE 3.



Vanne d'injection des réactifs gazeux.

échelle 1

1 - Les barboteurs

Le premier fonctionne en saturateur entre 15 et 17°C, le second en condenseur à 0°C (figure 4). Dans ce mélange gazeux avec l'hydrogène, la pression partielle d'éthanal est de 331 mm de mercure, valeur calculée à partir de la loi ⁽⁴⁾ :

$$\log_{10} p = - \frac{0,05223 a}{T} + b$$

a = 27,707
b = 7,8206

Un système de vannes à trois voies permet de mettre hors circuit les barboteurs et de balayer par l'hydrogène.

2 - La vanne d'injection des réactifs gazeux

Elle a été conçue au laboratoire suivant le principe de la vanne à gaz PERKIN-ELMER. Ses caractéristiques technologiques sont portées sur la figure 3 qui se divise suivant :

- (1) écrou de serrage,
- (2) butée de ressort,
- (3) ressort,
- (4) clef mobile,
- (5) joint en téflon,
- (6) butée de la clef mobile (course : 60°),
- (7) platine fixe,
- (8) joints torriques,
- (9) volume d'injection interchangeable,
- (10) axe.

Contrairement à la vanne citée, qui nécessite un matériel spécial de démontage et remontage, notre vanne est d'un démontage rapide et facile, qualité indispensable étant donnée la fréquence des nettoyages du joint en téflon. En effet, avec les aldéhydes et surtout avec le mélange des réactifs de synthèse, le joint s'encrasse rapidement et occasionne ainsi des fuites.

B' - CIRCUIT des REACTIFS de SYNTHÈSE (aldéhyde+ ammoniac)

L'appareil utilisé en synthèse est celui de la figure 1 dans laquelle le circuit d'injection de l'éthanal (partie B) est remplacé par le circuit des réactifs de synthèse schématisé sur la figure 4.

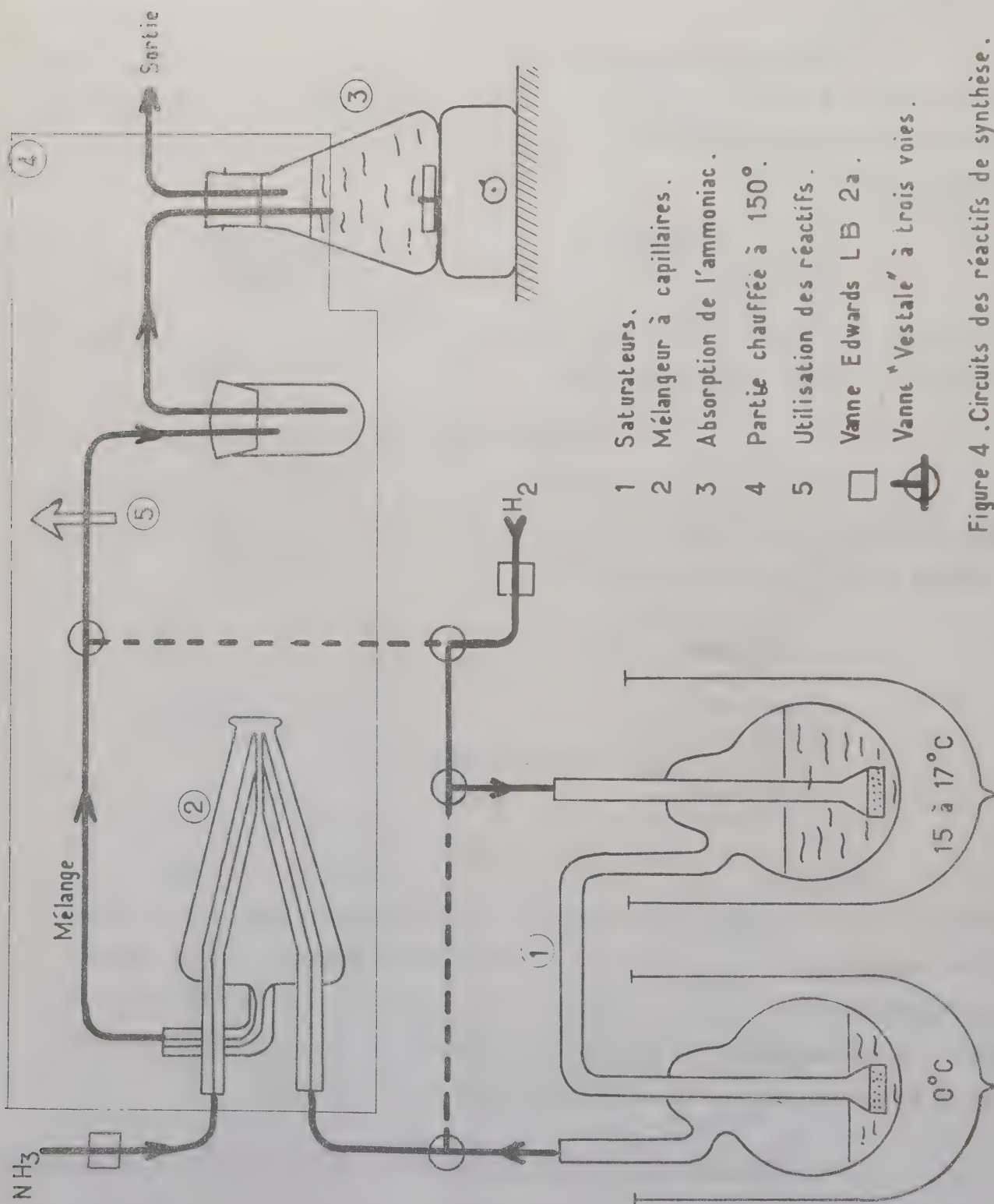


Figure 4 .Circuits des réactifs de synthèse .

Le problème à résoudre ici est celui de la fabrication, de l'utilisation et de l'évacuation des mélanges réactionnels. L'expérience montre qu'un mélange gazeux d'éthanal et d'ammoniac, en toutes proportions, donne lieu, de la température ambiante à 120°C environ, à la condensation d'une résine polymère brune qui obstrue rapidement les canalisations. Cette condensation qui ne se produit pas au dessus de 150°C, oblige à maintenir à cette température l'ensemble des appareils et canalisations où l'ammoniac peut être en contact avec l'éthanal, c'est-à-dire la région encadrée sur la figure 4 et toute la partie du circuit chromatographique comprise entre le point d'utilisation du réactif et la colonne de séparation des produits de réaction. Le chauffage est réalisé à l'aide de cordons chauffants gainés de caoutchouc silicone, enroulés autour des canalisations et organes du circuit et alimentés par l'intermédiaire d'alternostats.

Le circuit comprend :

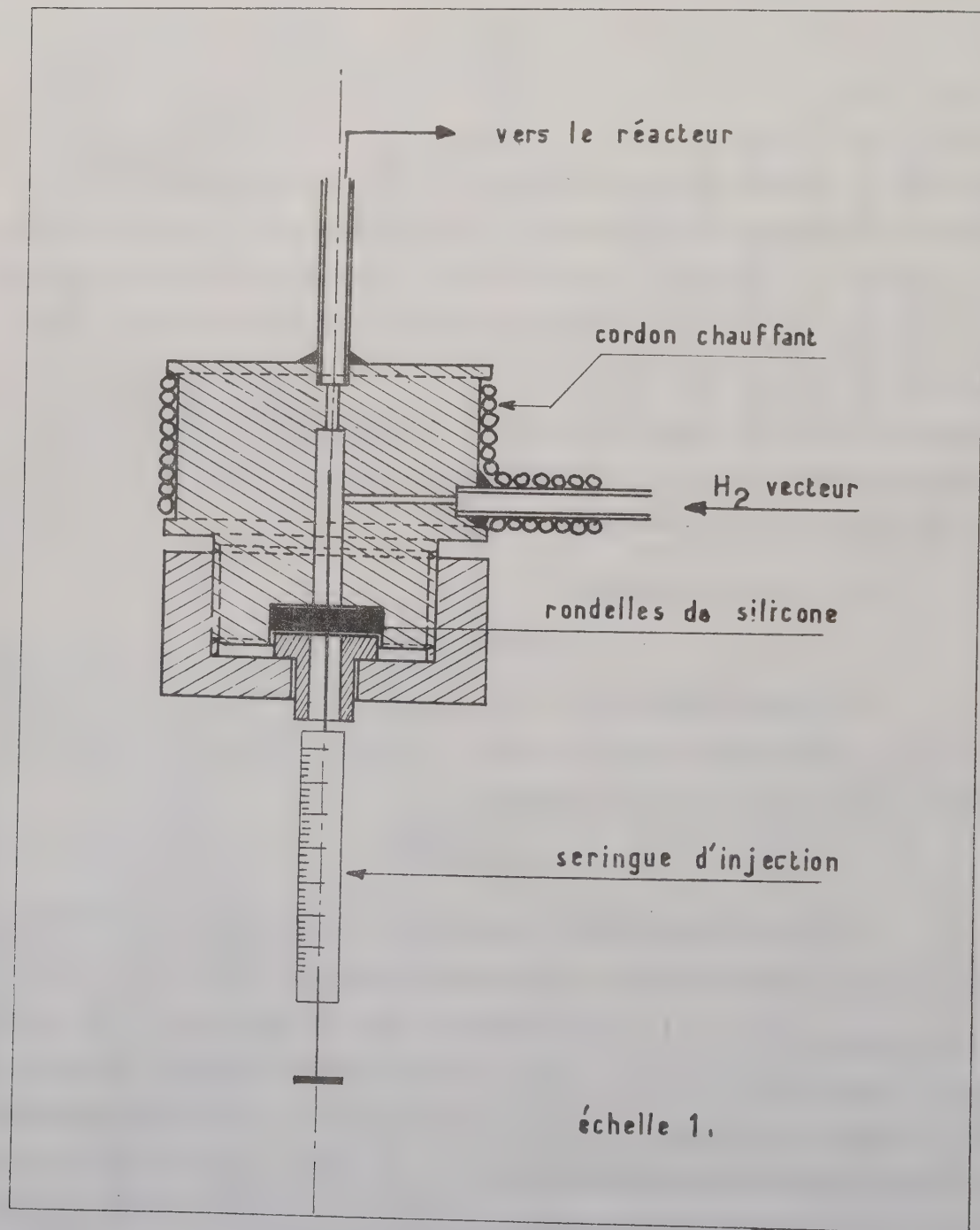
1 - La source d'ammoniac :

Elle est constituée par une bouteille d'ammoniac industriel munie d'un manomètre inattaquable, à double détente. L'ammoniac est séché et purifié sur du sulfate de calcium anhydre ⁽⁵⁾.

2 - Le mélangeur :

Nous avons besoin d'un appareil à faible débit (2 à 10 l/h) supportant bien la température de 150°, facile à nettoyer. Ceci nous a conduit à utiliser l'augmentation de la vitesse des gaz lors de la traversée de capillaires fins. A la sortie de ceux-ci, les "jets" de chaque réactif, ammoniac et éthanal (toujours obtenu par saturation d'hydrogène) se rencontrent entre deux parois très rapprochées constituées par les sections bisautées des capillaires (figure 4). Le mélange obtenu permet des injections reproductibles à 2 % près. L'appareil en pyrex se prête bien à l'enroulement chauffant. Une vanne microfuite règle le débit d'ammoniac et par suite les proportions du mélange obtenu.

FIGURE 5



3 - Le condenseur :

Après passage dans la vanne d'injection, le mélange réactionnel ne peut pas être évacué vers l'extérieur, car, dès que la température du mélange descend en dessous de 90°C environ, les canalisations sont obstruées, non plus par la résine polymère, mais par des cristaux blancs - produit d'addition de l'éthanal et de l'ammoniac (aminoéthanol). Pour éviter de chauffer plusieurs mètres de canalisation jusqu'à l'extérieur, le réactif est absorbé par l'acide sulfurique 50 % qui décompose l'aminoéthanol s'il y a lieu et fixe l'ammoniac. Le condenseur est également chauffé. Il est schématisé sur la figure 4.

B'' - INJECTION des REACTIFS LIQUIDES

Le circuit d'injection de l'éthanal gazeux (partie B, figure 1) est remplacé par une chambre de vaporisation instantannée des réactifs liquides injectés à la seringue (figure 5). Le chauffage de la chambre est réalisé par le cordon chauffant décrit précédemment.

C - CIRCUIT CHROMATOGRAPHIQUE

1 - Description générale

C'est un appareil classique de chromatographie en phase vapeur, monté au laboratoire et muni d'une cellule de détection de conductibilité thermique. Il comprend dans l'ordre de traversée par l'hydrogène, utilisé comme gaz vecteur (figure 1, partie C) :

- un manomètre à double détente monté sur une bouteille d'hydrogène comprimé,
- une colonne de tamis moléculaire purifiant et desséchant l'hydrogène. A chaque changement de bouteille, cette colonne est régénérée sous courant d'azote à 250°,
- un manomètre à mercure indiquant la pression d'entrée dans la colonne de chromatographie,
- une cellule de détection par conductibilité thermique GOW-MAC PRETZEL, modèle 9285 D, à quatre filaments de tungstène W_1 .

Puis après passage dans la vanne d'injection et le réacteur :

- une colonne de séparation décrite ci-dessous,
- un débitmètre à capillaire pour lecture continue,
- un débitmètre à bulle pour l'étalonnage du précédent.

L'ensemble est raccordé avec du tube de cuivre $\varnothing$ 6-4 et des joints RAK à cônes. La cellule et la colonne sont placées dans une enceinte thermostatisée à air pulsé.

2 - Les colonnes de séparation

Après de nombreux essais et, suivant le type d'analyse désirée, les colonnes utilisées sont les suivantes :

N°	Support solide	Phase stationnaire	$\varnothing$ intérieur mm	longueur cm	température °C	perte de charge en mm de mercure
1	chromosorb P lavé aux acides traité HMDS 60/80 meshes	17,7 % (1) Halcomid (Wilkens)	4	250	25 à 100	170 à 25°
2		Silicagel Davidson 40/60 meshes	4	150	99	278 à 99°
3	Chromosorb W lavé aux acides traité HMDS 60/80 meshes	25 % (1) Carbonax 20 M (Wilkens)	4	250	100	240 à 100°

TABLEAU 1 - Caractéristiques des colonnes de séparations utilisées.

(¹) Ces pourcentages s'entendent comme :
$$\frac{\text{Phase (g)} \times 100}{(\text{Phase} + \text{support}) \text{ g}}$$

a) colonne 1 - séparation des aldéhydes -

La fabrication se déroule en deux temps :

- imprégnation du support : il est choisi de telle manière que les aldéhydes, substances assez polaires, donnent de faibles traînées de pic. Cette condition est assez bien remplie par le Chromosorb P lavé aux acides et

traité à l'hexaméthyl-disilazane (HMDS) de la Johns Manville France. L'Halcomid (Wilkens) nécessaire est dissous dans un volume d'acétone pure légèrement supérieur au volume du support utilisé. Ce dernier est versé peu à peu dans la solution. On évapore lentement sous le vide d'une pompe à eau en agitant doucement tant qu'il reste du liquide mobile. L'entraînement de l'acétone est parachevé sous un courant d'air chaud.

- remplissage de la colonne : le tube de cuivre ($\varnothing$ 6-4) droit et vertical est rempli en alternant un remplissage sur 10 cm environ avec un léger tassage à l'aide d'un vibreur produisant des vibrations de faible amplitude. (Il faut éviter au maximum de briser les grains du support qui offriraient alors des faces non imprégnées). Lorsque la colonne est pleine elle est retournée après que l'extrémité de remplissage ait été obstruée avec un tampon de laine de verre. Elle est alors tassée sur toute sa longueur et remplie encore si nécessaire par l'autre extrémité. Dans ces conditions, la colonne est homogène et symétrique. Elle est ensuite enroulée en spirale ($\varnothing$ 12 cm) et amenée à la forme requise pour son montage.

b) colonne 2 - Séparation des produits légers -

Le silicagel est tamisé à 40/60 meshs et désorbé 24 heures à l'étuve. La colonne est remplie comme la précédente.

c) colonne 3 - Séparation des bases pyridiques -

Les produits à analyser sont d'après les brevets ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾, l'eau, les bases pyridiques dont : la pyridine, les trois picolines, les méthyl-éthyl pyridines, auxquelles il convient d'ajouter les réactifs : ammoniac et éthanal. Ces substances sont toutes très polaires et par là sensibles à l'actions du support solide. Ainsi le Chromosorb P est inutilisable, par contre, le Chromosorb W donne satisfaction sauf pour l'eau et l'ammoniac, substances pour lesquelles les trainées de pics, bien que diminuées, demeurent néanmoins. Malgré ce défaut, nous avons utilisé ce support (60-80 meshs) lavé aux acides et traité à l'HMDS.

La phase stationnaire choisie est le carbonax 20 M (polyéthylène glycol Wilkens) après de nombreux essais avec l'Halcomid, le Quadrol et la

triéthanolamine. Pour neutraliser au maximum l'effet du support, la proportion de Carbowax est très élevée : 25 % ⁽⁶⁾, proportion tout à fait compatible avec le faible pouvoir de rétention de cette phase stationnaire.

Le remplissage de cette colonne se fait selon le même protocole que pour la colonne 1.

D - ENREGISTREMENT, CONTROLE et REGULATION

Les appareils utilisés sont schématisés dans la partie D de la figure 1 qui comprend :

a) une alimentation stabilisée (6 V) pour le chauffage des filaments de la cellule de détection, qui assure le montage en pont de Whestone. C'est l'appareil GOW-MAC POWER SUPPLY 9999 C.

b) un enregistreur électronique MECI série L 31661 E à alimentation stabilisée.

c) deux appareils de régulation de température. Le premier, un Sensilab BRION-LEROUX, maintient le four contenant le micro-réacteur à $\pm 0,8^{\circ}\text{C}$, dans la zone centrale où ce dernier est placé. Le second, un appareil à sensitact décrit par GENIN ⁽⁴⁾, maintient constante à $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ la température de l'enceinte contenant la cellule de détection et la colonne de séparation.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - ETALONNAGE des REPONSES du CATHAROMETRE

La quantité limite de substance au delà de laquelle les réponses de l'ensemble chromatographique ne sont plus linéaires est déterminée en injectant dans le circuit chromatographique des doses croissantes d'éthanal. Si V est le volume d'éthanal gazeux à 20° et S la surface du pic obtenu, la loi $V = kS$ n'est plus vérifiée au delà de 200 microlitres d'éthanal gazeux sous une pression de 332 mm de mercure. Cependant, comme toutes les quantités de

substance détectée sont de l'ordre de 10 à 10^4 fois plus petites, la linéarité des réponses ne saurait être mise en doute. Nous avons utilisé comme base d'étalonnage le tableau suivant établi par injection de 1 à 10 microlitres de la substance considérée, gazeuse à 20° .

Substance	Quantité injectée en micro-mole	Surface du pic mm^2	Conditions opératoires		
			vitesse du papier	Sensibilité	Température de la cellule
Ethanal	1	90 200	15 mm/mn	4mV	100
Eau	1	38 100	"	"	"
Butène-2-al	1	72 000	"	"	"
Pyridine	1	102 500	"	"	110
Méthyl-2 pyridine	1	106 400	"	"	"
Méthyl-4 pyridine	1	98 000	"	"	"
Méthyl-2 éthyl-5 pyridine	1	99 500	"	"	"
CO	1	218	5 mm/mn	16 mV	99
CH ₄	1	230	"	"	"
CO ₂	1	258	"	"	"
C ₂ H ₄	1	286	"	"	"
C ₂ H ₆	1	281	"	"	"
C ₃ H ₆	1	310	"	"	"

TABLEAU 2 - Etalonnage des réponses de la cellule de conductibilité thermique.

F - IDENTIFICATION des PICS CHROMATOGRAPHIQUES

Lorsque les produits de réaction sont inconnus, il est nécessaire de les identifier avec certitude. Avant toute chose il faut s'assurer que tout pic chromatographique est dû à une seule substance et non pas à la superposition fortuite et cependant fréquente des pics de plusieurs produits. Pour le vérifier, deux méthodes sont utilisées :

a) Plusieurs analyses chromatographiques des produits de la réaction étudiée sont réalisées successivement sur la même colonne portée à des températures décroissantes depuis la valeur maximale d'utilisation de la phase stationnaire. Les pics superposés doivent se dédoubler.

b) Changement de colonne.

L'identification elle-même de la substance correspondant à un pic peut alors s'effectuer. La substance supposée est injectée seule dans les mêmes conditions. Les temps de rétention sont alors comparés et doivent coïncider à moins de 1 % pour une conclusion positive. Cependant, une coïncidence fortuite n'étant pas encore exclue, l'opération est répétée à plusieurs températures différentes. Si les temps de rétention de la substance étalon et de la substance inconnue coïncident pour chaque température, l'identification est acquise.

CHAPITRE II

ELABORATION ET ETUDE DES CATALYSEURS

Les catalyseurs utilisés pour la synthèse pyridique à partir d'aldéhydes aliphatiques et d'ammoniac sont nombreux. Toutefois, les masses de contact les plus fréquemment utilisées sont l'alumine activée (⁷) et les gels mixtes de silice-alumine contenant 2 à 20 % d'alumine (⁸). Nous avons choisi un catalyseur industriel, très étudié dans notre laboratoire et dont la composition correspond à celle jugée particulièrement active (⁹). Il s'agit d'un gel Ketjen à 13 % d'alumine obtenu par coprécipitation.

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à modifier la masse de contact dans les conditions décrites ci-après.

I - MODIFICATIONS DE LA MASSE CATALYTIQUE

1 - Neutralisation par l'ammoniac

Le catalyseur est placé dans le réacteur puis traité à 450° sous courant d'hydrogène (gaz porteur) pendant 12 heures. La température est ensuite ajustée à la valeur choisie pour la réaction et la neutralisation est effectuée en injectant l'ammoniac selon la technique déjà décrite. Dans un premier temps, le réacteur est court-circuité et 422 microlitres d'ammoniac sont injectés pour purger le circuit chromatographique. Le réacteur est ensuite remis en circuit, et l'on fait cinq injections successives espacées de sept minutes. Si les quatre dernières injections conduisent à des pics chromatographiques identiques, la différence entre le premier pic et le second permet après étalonnage, de déterminer la quantité d'ammoniac adsorbé irréversiblement sur le catalyseur.

2 - Neutralisations partielles par l'ion sodium

Nous avons utilisé les catalyseurs préparés par J. DUBIEN ⁽¹⁰⁾ selon les travaux de D. BARTHOMEUF ⁽¹¹⁾. Le gel mixte est neutralisé par des solutions normales de sel de sodium telles que le pH de chaque solution, soit de plus en plus élevé ce qui, pour le même temps de contact avec le gel (1 heure) conduit à une neutralisation de plus en plus complète. Les anions associés au sodium utilisés sont dans l'ordre de pH croissant : Cl^- , CH_3COO^- , CO_3^{--} , PO_4^{3-} .

3 - Imprégnation au fluorure de plomb

a) Imprégnation

Dans une première phase, le catalyseur est imprégné par une solution d'acétate de plomb, sous le vide obtenu à la trompe à eau (18 à 23 mm de mercure), durant trois heures avec agitation. Après filtration et essorage sur verre fritté n° 4 le gel mixte est séché 20 heures à 130°C.

Dans la deuxième phase, le fluorure de plomb est précipité sur le catalyseur, dans les mêmes conditions physiques que l'imprégnation, par une solution à 3 % de bifluorure d'ammonium (NH_4F , HF) neutralisée au préalable par l'ammoniaque. Après filtration et lavage prolongé, le solide est séché à nouveau 20 heures à 130°.

b) Dosage du plomb déposé

Il est effectué gravimétriquement en détruisant le support par le mélange sulfofluorhydrique à chaud. Il se dégage des fumées blanches de SiF_4 . Le résidu solide se compose des sulfates de plomb et d'aluminium, qui sont séparés par dissolution du second dans l'acide sulfurique 10 N chaud. Le sulfate de plomb est filtré, lavé, séché à 130° et pesé. Pour vérification, le plomb est retitré par l'E.D.T.A. après mise en solution par l'acétate d'ammonium 50 %. Le rapport Pb/PbSO_4 utilisé est 0,683 ⁽¹²⁾.

Le tableau 3 résume les conditions d'obtention et la composition

des catalyseurs préparés :

N° du catalyseur	% de la solution d'acétate de plomb	Conditions d'imprégnation	% de PbF_2 dans les conditions de stockage	% de PbF_2 après traitement à 450°	Surface spécifique après traitement à 450°
0	0	-	0	0	$563 \text{ m}^2/\text{g}$
1	10	pression atmosphérique	10,0	12,2	546
3	1,25	sous vide	2,4	3,1	501
4	2,5	"	4,3	5,4	452
5	5,0	"	6,0	7,0	448
6	8,0	"	9,4	10,7	381
7	12,0	"	11,7	13,3	360

TABLEAU 3 - Composition et surface spécifique des catalyseurs imprégnés au fluorure de plomb.

La différence entre les résultats obtenus sous vide et sous pression atmosphérique (catalyseur n° 1) montre l'influence de l'imprégnation sous vide. La masse de contact n° 1 possède un fort pourcentage de PbF_2 mais le fluorure n'est déposé que sur la surface externe du solide, alors que pour les autres gels, le dépôt a lieu sur toute la surface développée, puisque la surface spécifique diminue bien plus pour la même teneur en PbF_2 .

4 - Conditions de stockage des catalyseurs

Ils sont conservés dans une enceinte thermostatée à $30^\circ \pm 0,2^\circ$ où une solution d'acide sulfurique assure une tension de vapeur d'eau constante de 1333 Pascals (environ 10 mm de mercure).

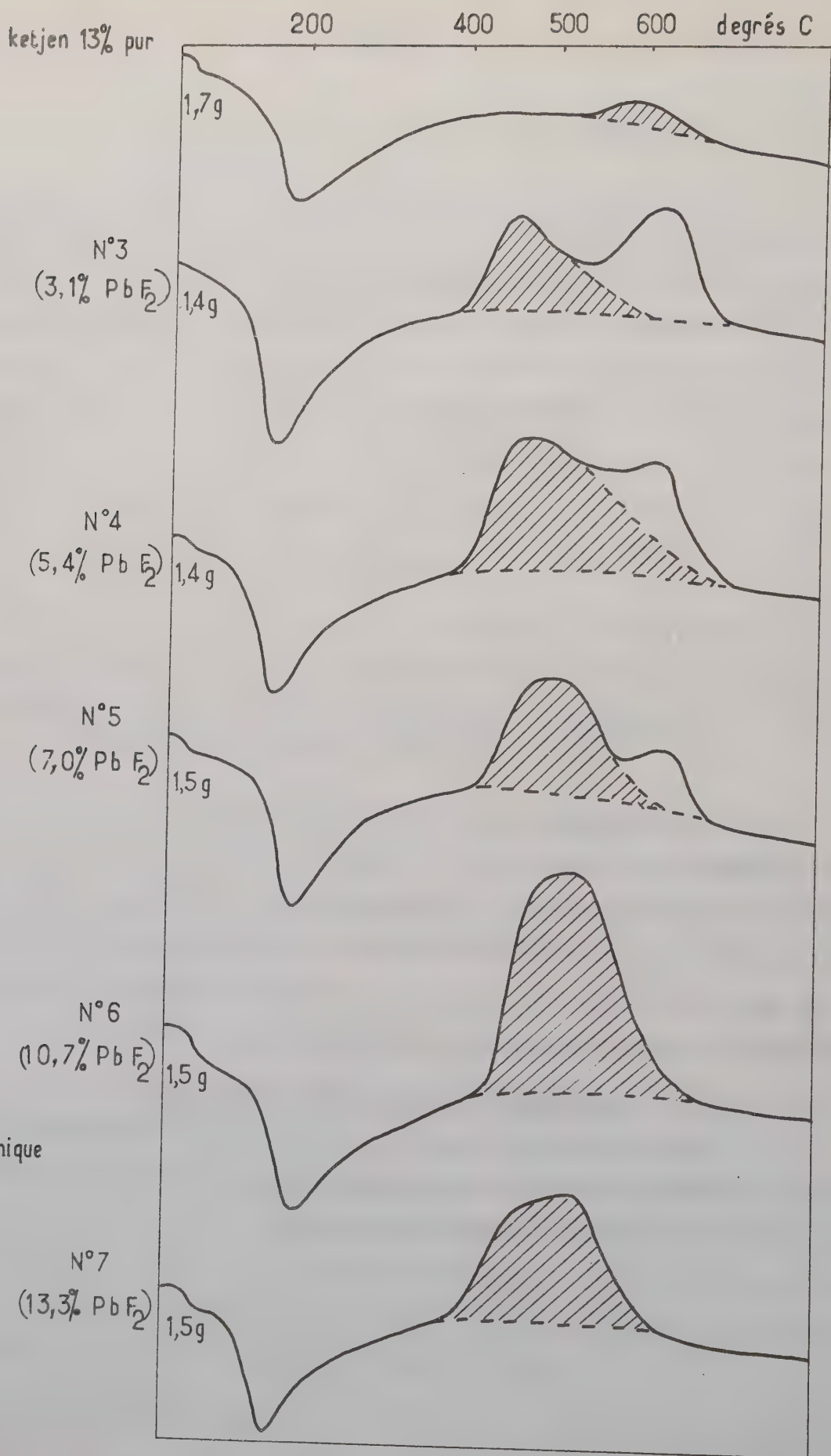


FIGURE 6

II - ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

1 - Analyse thermique différentielle

L'appareillage, classique, est celui utilisé à l'Institut de Recherches sur la Catalyse ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾. Toutes les expériences ont été conduites dans l'air, à la vitesse de chauffe de 10°C par minute sur 1,5 g environ de silice-alumine tassée dans le bloc d'analyse.

La microanalyse thermique différentielle ⁽¹⁶⁾ préférable à bien des égards, ne peut être appliquée ici avec succès, car elle ne permet pas de déceler les phénomènes thermiques lents tels que ceux qui ont été détectés.

A - Résultats expérimentaux

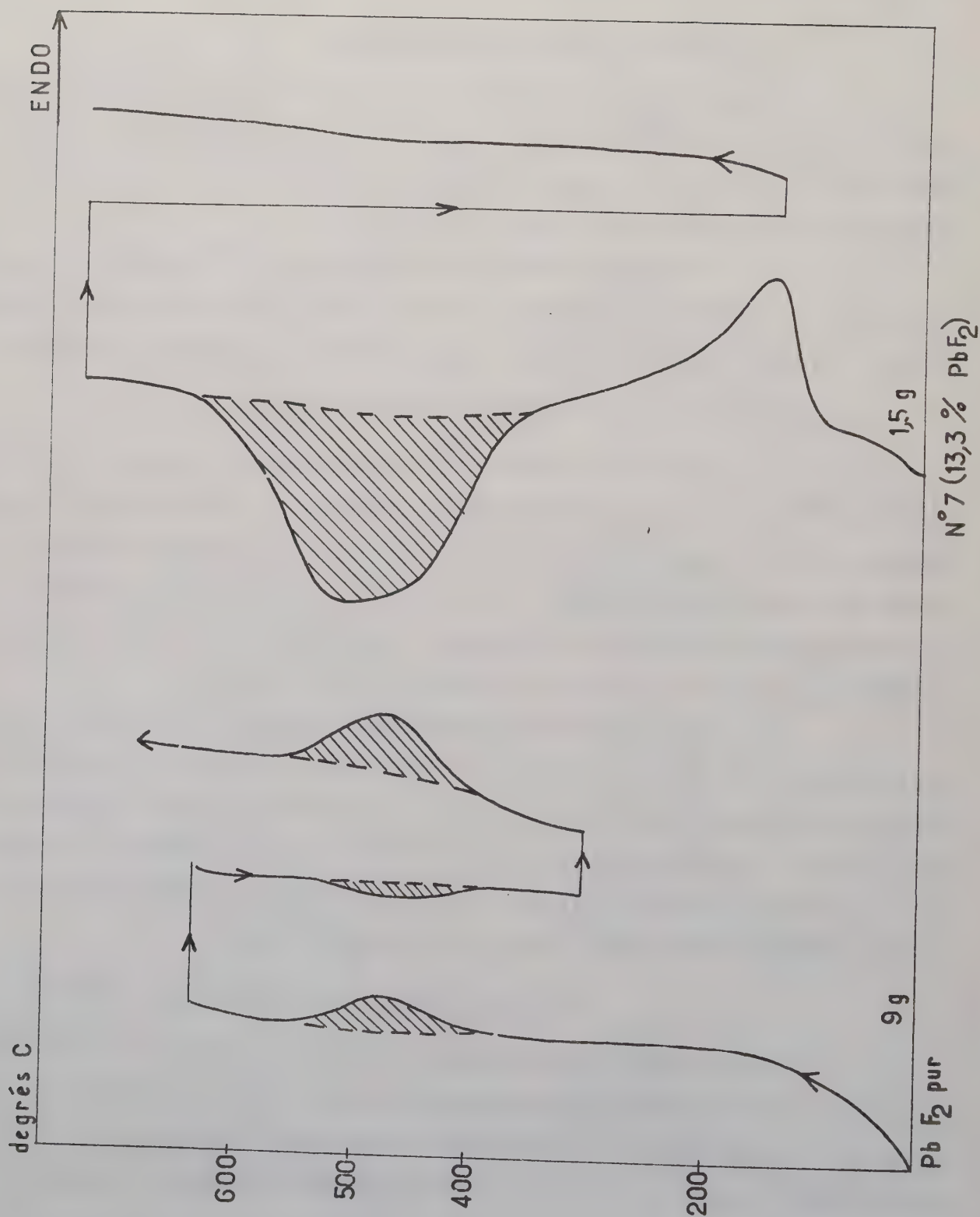
Les travaux de PRETTRE, TRAMBOUZE et collaborateurs ⁽¹⁴⁾ ⁽¹¹⁾ ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾ sur les gels de silice-alumine ont mis en évidence un pic exothermique vers 580° (figure 6) attribué à l'hydratation des centres acides de Lewis par l'eau interne migrant vers la surface de la masse de contact. Ce pic disparaît sur les catalyseurs sodés, excepté pour le gel neutralisé par la solution de chlorure de sodium où il est seulement atténué.

Sur les catalyseurs imprégnés au fluorure de plomb les diagrammes obtenus sont ceux de la figure 6. Il apparaît, vers 450°, un pic exothermique dont l'importance augmente quand le pourcentage de sel de plomb croît de 0 à 10 %. Le pic propre au support (580°C) voit son exothermicité exaltée pour les faibles teneurs en fluorure, puis elle diminue lorsque cette teneur croît pour disparaître entre 7 et 10 % de fluorure déposé.

B - Discussion de ces résultats

Le pic exothermique dont le maximum se situe vers 450° semble correspondre à une réaction superficielle entre le support et le fluorure : il augmente avec la quantité du sel déposé et paraît se stabiliser vers 10 %, ce qui correspondrait à la réaction totale. Trois faits viennent confirmer cette hypothèse :

FIGURE 7



- La réaction est irréversible comme le montre la figure 7 concernant deux A.T.D. effectuées successivement avec le même échantillon. Seule la première présente le pic vers 450°C.

- l'A.T.D. pratiquée sur le fluorure de plomb pur (figure 7) met en évidence une transformation réversible endothermique vers 460°, déjà cédrite par PATSUKOVA et RASSONSKAYA (¹⁷) et correspondant à la transformation :



La réaction superficielle est donc soumise à l'effet décrit par HEDVALL (¹⁸) caractérisé ici par l'augmentation de réactivité du fluorure de plomb à l'égard du support, lors de sa réorganisation cristalline à 460°.

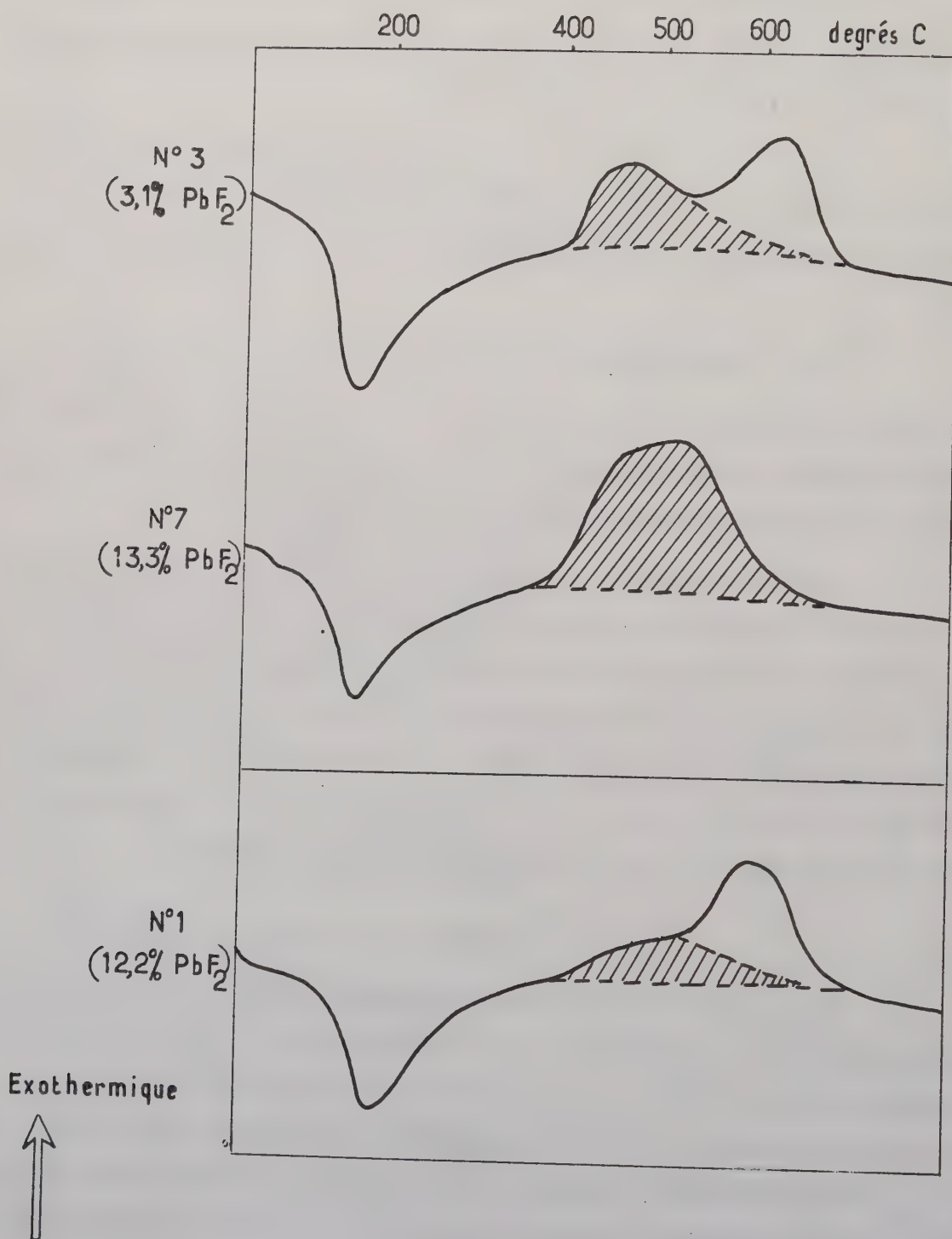
- Le catalyseur n° 1, imprégné sous pression atmosphérique et dont le fluorure est déposé sur la surface externe (se référer au tableau 1) ne se comporte pas du tout comme le solide n° 7, imprégné sous vide et comportant sensiblement la même quantité de sel de plomb mais déposée sur toute sa surface. En effet, le diagramme d'A.T.D. du solide n° 1 se rapproche de celui du gel n° 3 à faible teneur en fluorure (figure 8). Ceci indique que la réaction n'a lieu qu'au contact du support et du sel de plomb.

C - Recherche de la nature de la réaction

L'examen par diffraction X de ces catalyseurs, avant et après réaction superficielle n'apporte aucun renseignement. L'analyse effectuée sur un mélange intime de Ketjen 13 % et de fluorure de plomb (50 %-50 % en poids) montre bien, avant réaction, la présence du fluorure. Par contre, après réaction, les diagrammes présentent un très grand nombre de raies qui ne permettent pas d'identifier quelques substances et attestent seulement la complexité de la réaction.

L'analyse par diffraction électronique n'est pas beaucoup plus positive. Cependant, certaines raies correspondent à celles du fluorure d'aluminium plus ou moins hydraté. Cette substance peut rendre compte du

FIGURE 8



pic exothermique décelé à 450° par la réaction :

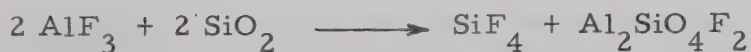


Le fluorure d'aluminium, acide de Lewis par excellence, s'hydraterait avec l'eau migrant vers la surface et rendrait ainsi compte de l'exaltation du second pic exothermique (580°), selon l'explication de TRAMBOUZE, déjà citée, par la réaction :



Il a été vérifié par analyse thermique différentielle que la réaction intéresse effectivement l'alumine. En effet, un mélange silice + fluorure de plomb est inerte à l'A.T.D., alors que le mélange alumine γ + fluorure est le siège d'une réaction qui paraît analogue à celle observée sur les silices-alumines imprégnées de fluorure de plomb.

Toutefois, le schéma réactionnel ci-dessus apparaît comme trop simple bien qu'ANTIPINA, SIMANOV et TCHERNOV (¹⁹) indiquent avoir observé par diffraction X la formation du fluorure d'aluminium sur de l'alumine traitée par le trifluorure de bore. Effectivement, THILO (²⁶) a décelé par diffraction X, dans le domaine de température où se produit la réaction superficielle, l'hydrolyse du fluorure d'aluminium qu'il décrit par les réactions suivantes :



La composition des oxyfluorures d'aluminium semble très mal définie puisque cet auteur parle de la composition approximative $\text{Al}_7\text{O}_{10}\text{F}$!

2 - Etude de l'acidité

A - Techniques expérimentales

a) Mesure du nombre de centres acides protoniques (Acidité de Brönsted)

Elle a été mesurée selon la méthode mise au point par de MOURGUES ⁽¹⁹⁾ et utilisée comme suit :

1 g de catalyseur traité 12 heures sous courant d'azote sec à 200 ou à 450° (avant ou après réaction superficielle) est échangé dans une solution d'acétate d'ammonium M. L'acidité ainsi libérée est mesurée conductimétriquement par comparaison avec une courbe d'étalonnage obtenue en suivant par conductimétrie, dans les mêmes conditions, l'évolution du pH de la solution d'acétate où l'on ajoute peu à peu de l'acide acétique N/10. Les résultats sont exprimés en milliéquivalents de protons par gramme de silice-alumine contenue dans le catalyseur traité à 450° : meq H⁺/g.

b) Mesure de la force de l'acidité.

La méthode ci-dessus mesure le nombre de sites acides échangeables, dans les conditions décrites, par le cation ammonium à la surface du gel. Pour déterminer la force des centres acides, nous avons utilisé l'adsorption par le solide d'indicateurs colorés ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾ en solution benzénique anhydre. Les pK_A de virage des indicateurs établissent une échelle des forces acides, ils sont décrits dans le tableau 4 :

Indicateurs de HAMMET ⁽¹⁵⁾	pK _A de virage	% de H ₂ SO ₄ correspondant
p. diméthylaminoazobenzène	3, 3	3.10 ⁻⁴
zolyazoorthotoluidine	2	-
dicinamalacétone	- 3, 3	48
chalcone	- 5, 7	72
anthraquinone	- 8, 3	90

TABEAU 4 - Indicateurs de HAMMET utilisés -

cm ³ de n. butylamine N/10 (ou meq/g)	Couleurs observées pour les indicateurs virant au pK _A suivants					Nombre de sites en meq/g ayant un pK _A inférieur au pK _A des indicateurs corres- pondant.
	3,3	2	- 3,0	- 5,7	- 8,3 pK _A	
0,00	rose	rose	rose	jaune	jaune	
0,05	"	"	"	"	"	
0,10	"	"	"	"	"	
0,15	"	"	"	"	"	
0,20	"	"	"	"	"	
0,25	"	"	"	"	"	
0,30	"	"	"	"	"	
0,35	"	"	"	"	"	
0,40	"	"	"	"	"	0,40 à pK _A - 8,3
0,45	"	"	"	"	incolore	0,48 à pK _A - 5,7
0,50	"	"	"	incolore		0,50 à pK _A - 3,0
0,55	"	incolore	incolore	"	"	0,50 à pK _A 2
0,60	incolore	"	"	"	"	0,57 à pK _A 3,3
0,65	"	"	"	"	"	
0,70	"	"	"	"	"	

TABLEAU 5 - Distribution du nombre de sites acides en
fonction de leur pK_A -

La méthode utilisée inspirée de celles de TAMELE ⁽¹⁶⁾ et de HIRSCHLER ⁽¹⁷⁾ et modifiée par D. BARTHOMEUF ⁽¹⁸⁾ est la suivante :

Dans 15 tubes à essais de 20 cm³ bouchés émeri et très secs, sont déposés 100 mg de catalyseur traité 12 h à 450° sous azote sec. Dans chaque tube, et après addition de 5 cm³ de benzène anhydre, sont respectivement introduites des quantités croissantes de n. butylamine décinormales. Il est à noter que la n. butylamine agissant comme base de Brönsted et de Lewis, l'acidité neutralisée par cette méthode concerne les deux types de sites acides. Après 12 heures, la neutralisation étant lente, les 100 mg de gel et la solution benzénique sont répartis avec une micropipette dans de petits tubes à essais secs. Si l'on utilise n indicateurs colorés, la répartition se fait dans n + 1 tubes. Deux à trois gouttes d'indicateur sont alors respectivement introduites dans chaque tube, le dernier servant de témoin. Après agitation, la couleur du catalyseur est notée. Cette opération est reproduit pour les 15 tubes bouchés émeri. Les résultats obtenus dans le cas du Ketjen 13 % commercial sont rapportés dans le tableau 5. Pour obtenir plus de précision, si par exemple un virage s'effectue pour un indicateur donné entre 0,15 et 0,20 cm³ de n. butylamine ajoutée, 4 tubes bouchés émeri sont à nouveau confectionnés avec respectivement 0,16, 0,17, 0,18, et 0,19 cm³ de base. Si le virage a lieu entre 0,18 et 0,19, il est conclu que 0,18 meq ont un pK_A inférieur au pK_A de virage de l'indicateur utilisé.

B - Résultats et discussions

a) Pour l'acidité protonique -

La neutralisation contrôlée par l'ion sodium donne les résultats suivants :

Nature de la solution neutralisante	Ketjen 18 % témoin	NaCl	NaCH ₃ COO	Na ₂ CO ₃	PO ₄ Na ₃
Meq H ⁺ /g (450°) de silice-alumine	1,14	0,98	0,58	0,09	0

TABLEAU 6

FIGURE 9

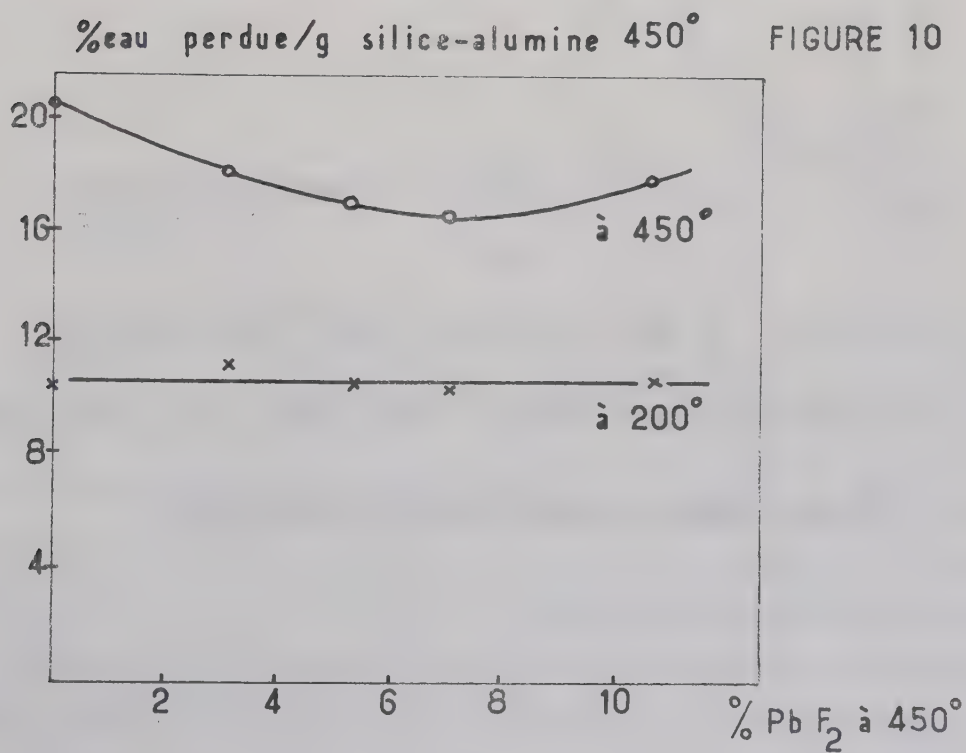
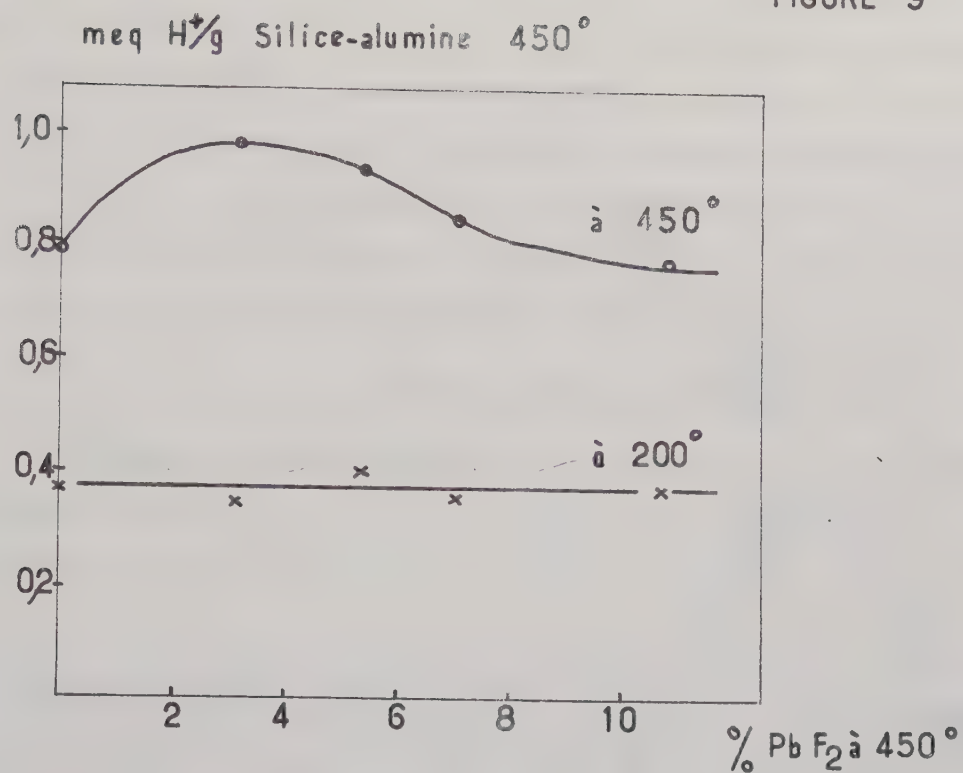
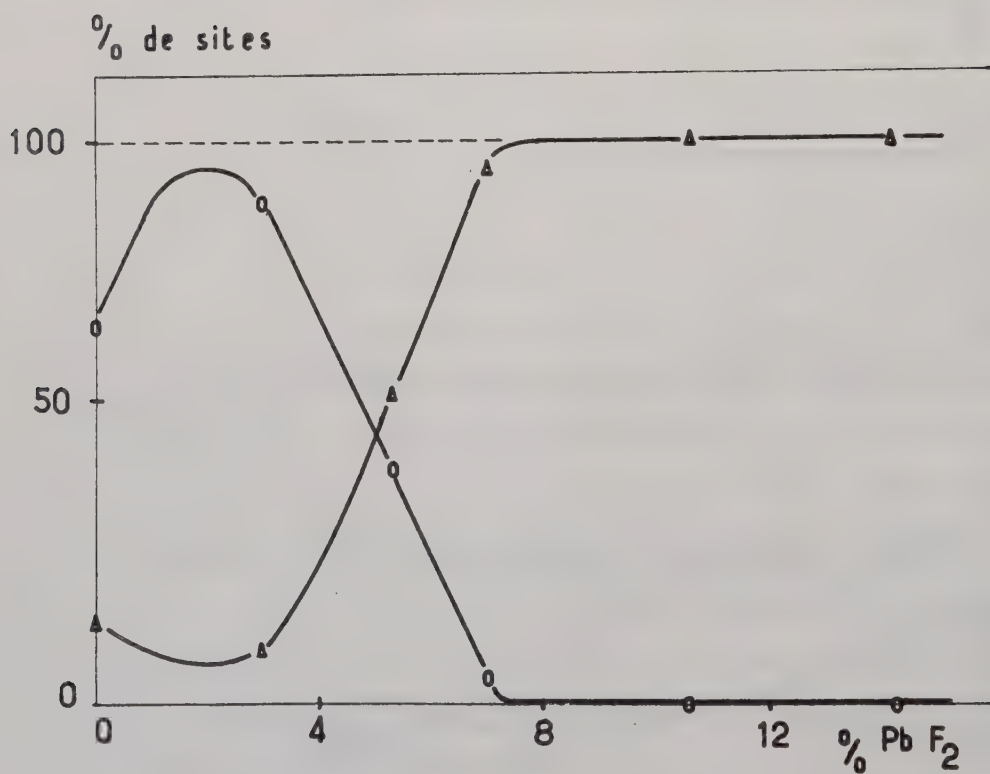


FIGURE 11.



—○—○— % des sites de $pK_a < -8,3$ (forte acidité).

—△—△— % des sites de $-8,3 < pK_a < -5,7$ (acidité moyenne).

(% par rapport au nombre total de sites acide).

Les résultats obtenus pour les gels imprégnés de fluorure de plomb sont ceux de la figure 9 qui montre une augmentation, par la réaction superficielle entre le support et le sel de plomb, du nombre de sites protoniques. Parallèlement, la quantité d'eau désorbée par gramme de silice-alumine diminue (figure 10). Ce fait confirme que la réaction superficielle produit des centres acides de Lewis qui fixent l'eau interne migrant vers la surface (pic exothermique à 580°C). Le résultat final est une augmentation de l'acidité protonique.

b) Pour la force de l'acidité -

Le tableau 7 met en évidence l'évolution de la distribution du nombre de sites acides en fonction de leur force acide en exprimant le pourcentage de sites dont la force est comprise entre tel et tel pK_A .

Catalyseur n°	% PbF_2 à 450°	Forte acidité % de sites Faible acidité				
		-8,3	-5,7	-3	2	3
0	0	68	15,5	3,5	-	13
3	3,1	89	11	-	-	-
4	5,4	43	57	-	-	-
5	7,0	5	95	-	-	-
6	10,7	-	100	-	-	-
7	13,3	-	100	-	-	-

TABLEAU 7 - Distribution en % du nombre de sites acides dont les forces sont comprises entre certains pK_A

On observe un nivellement de cette distribution. Sous l'influence du fluorure de plomb, les sites tendent tous à prendre la même force acide entre les pK_A -8,3 et -5,7. Les sites acides faibles disparaissent très rapidement alors que le nombre des sites forts augmente au début, pour ensuite se convertir régulièrement, après 3 % de fluorure, en sites de force moyenne (figure 11).

III - CONCLUSIONS SUR L'INFLUENCE DU FLUORURE DE PLOMB

Le gel mixte silice-alumine imprégné de fluorure de plomb subit une réaction superficielle, décelée vers 450°C à l'analyse thermique différentielle. Cette réaction se produit sous l'influence de l'effet HEDVALL. Elle conduit à des sites acides susceptibles de s'hydrater fortement avec l'eau interne migrant vers la surface, donnant naissance à une nouvelle acidité protonique. Cette réaction concerne l'alumine ; sa nature n'a pu être mise en évidence de façon assez probante pour permettre d'en préciser le mécanisme.

Les sites acides ainsi produits se caractérisent par des forces moyennes dont la distribution est très peu dispersée entre les pK_A -8,3 et -5,7. Cette propriété superficielle peut apporter au catalyseur une grande sélectivité vis-à-vis de nombreuses réactions susceptibles de se produire au contact de la silice-alumine lorsque ces réactions dépendent de sa force acide.

CHAPITRE III

CONVERSION CATALYTIQUE DE L'ETHANAL SUR GEL DE SILICE-ALUMINE

Il était indispensable de déterminer la nature de la ou des réactions que subit l'éthanal dans les conditions de la synthèse pyridique sur gel mixte de silice-alumine. Dans ce but, l'éthanal seul est envoyé sur le catalyseur maintenu à 450° - température fréquemment utilisée dans la synthèse et correspondant au maximum de sites acides du solide de contact ⁽¹¹⁾.

Devant l'absence de publications à ce sujet et la difficulté de tirer des conclusions sur cette conversion à 450°, l'étude de celle-ci a été entreprise systématiquement de 185 à 450°. De même, l'étude de la conversion d'autres aldéhydes, également utilisés en synthèse ⁽⁵¹⁾ ⁽⁵⁴⁾ tels que le butène-2-al (aldéhyde crotonique) et le propenal (acroléine), est apparue pertinente dans cette recherche.

Les résultats obtenus sont interprétés compte tenu des progrès réalisés dans l'étude des mécanismes réactionnels en chimie organique ⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾. Ils mettent en relief l'importance de la nature et de la force de l'acidité des gels de silice-alumine dans les réactions observées.

Pour faciliter l'exposé, le tableau 8 résume les réactions très connues que subit l'éthanal.

Réaction	Produits
Craquage	$\text{CH}_3\text{-CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$
Acétalisation	$2 \text{CH}_3\text{-CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_3\text{-CHO}$ Exemple : paraldéhyde polyacétals en chaîne
Crotonisation	$2 \text{CH}_3\text{-CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO} + \text{H}_2\text{O}$ l'aldéhyde crotonique fixe à son tour l'éthanal et ainsi de suite. On obtient des polyaldols déshydratés. $p+1 \text{CH}_3\text{-CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-(CH=CH)}_p\text{-CHO} + p \text{H}_2\text{O}$
Mésomérie	$\text{CH}_3\text{-CH=O} \rightleftharpoons \underset{\text{énol}}{\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{-OH}}$ catalysée par les bases et les acides

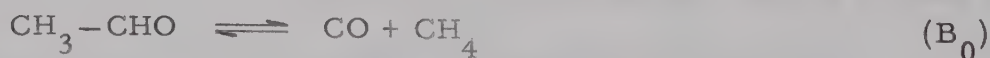
TABLEAU 8

I - ETUDE GENERALE DE LA CONVERSION

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1°) Produits de la réaction analysables par chromatographie

La décomposition thermique de l'éthanal, très étudiée par HINSHELWOOD (³¹) et LETORT (³²), s'effectue selon le schéma réactionnel :



Cette réaction est vérifiée à 450° sur l'appareil décrit précédemment, avec le microréacteur vide de catalyseur, l'analyse étant réalisée sur colonne de Silicagel à 25°. Par contre, en présence de silice-alumine, la conversion de l'éthanal à 450° est très complexe comme le montre le chromatogramme A de la figure 13, obtenu par séparation des produits de la réaction sur colonne

minutes

FIGURE 13

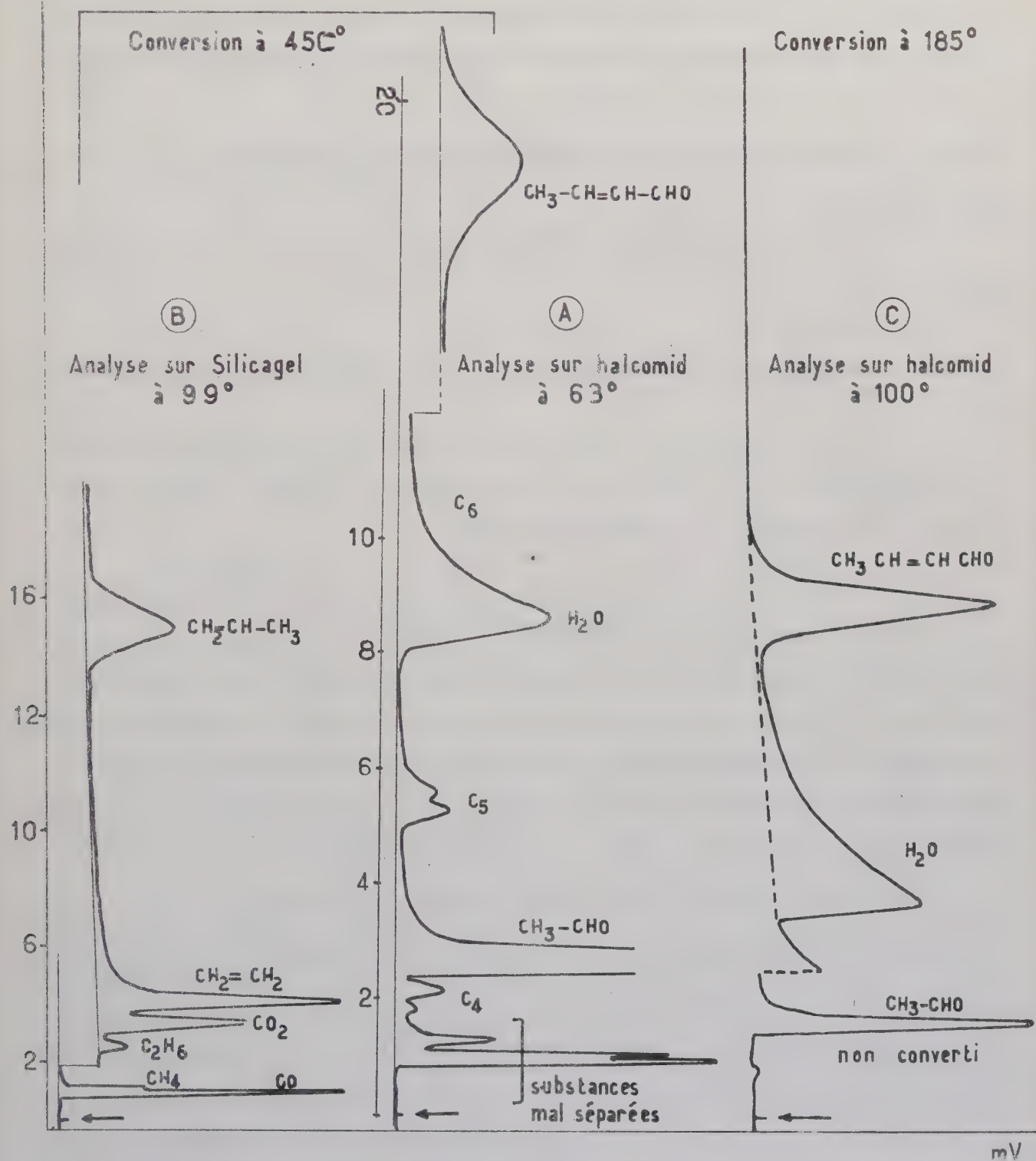


Figure 13 Conversion catalytique de l'éthanal

d'Halcomid à 63°. Pour expliciter le groupe des substances légères mal séparées, la même analyse est effectuée sur colonne de Silicagel à 99° (figure 13 B). Les produits de la réaction sont donc :

— $\text{CO} + \text{CH}_4$ (avec un grand excès de CO par rapport à la quantité stoechiométrique selon B_0) ;

— C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , divers hydrocarbures éthyléniques en C_4 et C_5 ;

— H_2O , CO_2 ;

— $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ (butène 2 al ou aldéhyde crotonique) .

— Le catalyseur se colore en noir par suite de la cokéfaction de produits à haut point d'ébullition qui demeurent à sa surface. Il se dépose à la sortie du réacteur une résine brun-jaune.

Dès les premières expériences, l'activité du catalyseur "neuf" s'est révélée subir une évolution rapide laquelle se traduit principalement pour les variations de la formation d'eau. De plus, la conversion réalisée à 185°, bien que la masse de contact soit dans tous les cas traitée 12 heures à 450° avant toute réaction, montre que les seuls produits détectés (figure 13 C) sont alors l'eau et le butène 2 al. La condensation "crotonique" semble donc se produire à cette température suivant :



Cependant, et au moins au cours des premières injections, l'eau produite est en fort excès par rapport aux proportions stoechiométriques selon A_1 , ce qui laisse supposer que cette eau excédentaire est issue de la formation des résines non chromatographiables. En effet, celles-ci apparaissent encore à 185°, le catalyseur prenant leur couleur brun-jaune. Il est donc probable que les résines apparues à la sortie du réacteur sont de structure analogue à celle des résines déposées sur le catalyseur.

Ces constatations nous ont incité à rechercher la nature des produits rebelles à l'analyse chromatographique, à étudier l'évolution de

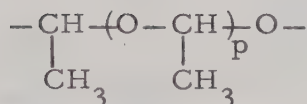
l'activité condensante à 185° jusqu'à stabilisation de celle-ci, pour suivre ensuite la distribution des produits de réactions avec la température de 185° à 450°

2°) Structure des condensats de l'éthanal déposés sur le catalyseur à 185°

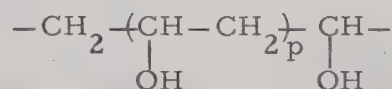
Ces substances sont probablement des formes polymères de l'éthanal. En effet, les polymérisations de celui-ci sont faciles et très étudiées.

a) Résultats antérieurs

Deux formes polymérisées de l'éthanal sont avancées :



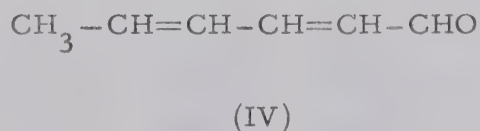
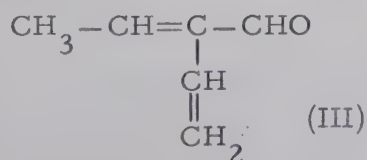
(I) Polyacétal



(II) Polyaldol

La première (I), découverte simultanément par TRAVERS ⁽⁴⁰⁾ et LETORT ⁽³⁷⁾ ^{un} s'obtient à basse température, selon mécanisme ionique, catalysé par les acides de Brönsted et de Lewis, organiques ou non ⁽³⁸⁾ ⁽³⁹⁾. LETORT observe une inhibition de la polymérisation par l'ammoniac ⁽³⁸⁾. Cette réaction a été étudiée sur les oxydes : Al₂O₃ (Y), SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ et donne sur ceux-ci des bas-polymères ⁽⁴¹⁾ ⁽⁴²⁾.

A l'opposé de la polyacétalisation, la polyaldolisation (II) est catalysée par les bases ⁽⁴³⁾ et spécialement les bases organiques : amines, pyridines ... ⁽⁴⁴⁾ ⁽⁴⁵⁾ ⁽⁴⁶⁾. DEGERING et STOUT ⁽⁴⁷⁾ la réalisèrent avec la triéthylamine anhydre comme catalyseur, entre 90° et 140° et observèrent une déshydratation partielle. Ils isolèrent le vinyl 2 butène 2 al (III) et l'hexadiène 2-4 al (IV) et, obtinrent un poids moléculaire moyen correspondant à l'heptamère.



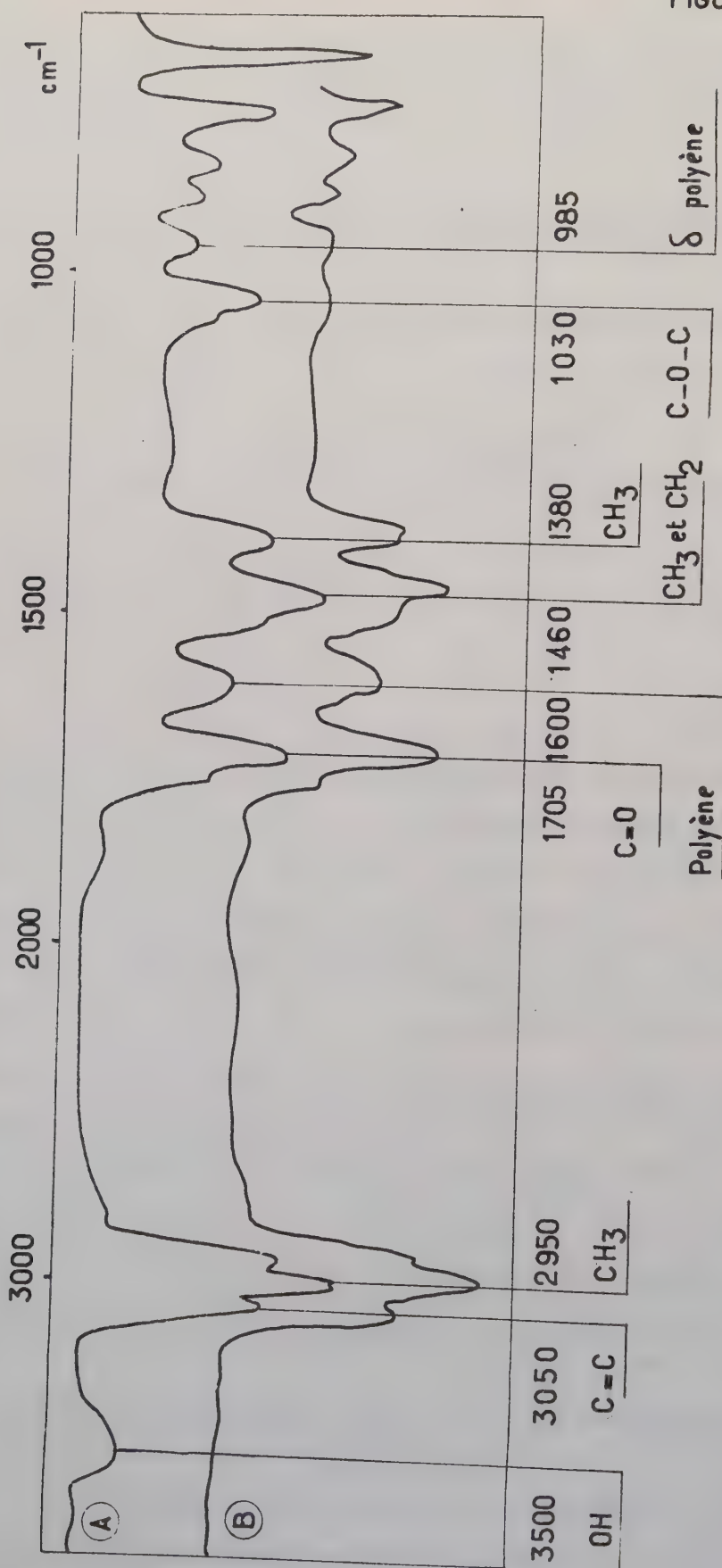


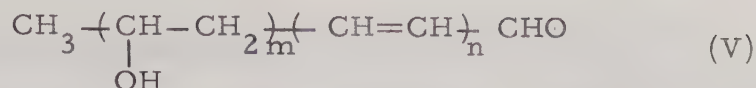
FIGURE 14

Figure 14. — Spectrogramme infra rouge des hauts condensats

Ⓐ Catalyseur acide

Ⓑ Catalyseur neutralisé par $\text{Na}^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$

IMOTO (⁴⁸) étudiant la même polymérisation, suggère la structure (V) avec $m + n \approx 20$:



SMYERS (⁴⁹) obtient la polymérisation sur un acide de Lewis : le trifluorure de bore.

Dans le but de rattacher à l'un des types précédents de polymérisation les substances obtenues sur le catalyseur à 185°, nous avons soumis celles-ci à l'analyse par spectrométrie infrarouge.

b) Préparation des échantillons

Un gramme de gel mixte, traité 12 heures à 450°, convertit l'éthanal de manière continue à 185° pendant trente minutes. L'eau et le butène-2-al formés sont condensés à la sortie du réacteur. Après réaction les polycondensats sont extraits au benzène. La solution obtenue est concentrée, puis déposée en film sur une plaquette de chlorure de sodium. Le solvant est éliminé par un courant d'air chaud.

c) Discussion des résultats

Deux types d'échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre infrarouge PERKIN ELMER 125. L'un est préparé à partir du catalyseur acide commercial (A), l'autre à partir du catalyseur neutralisé par l'acétate de sodium (B). Ils donnent les spectrogrammes de la figure 14 qui révèle :

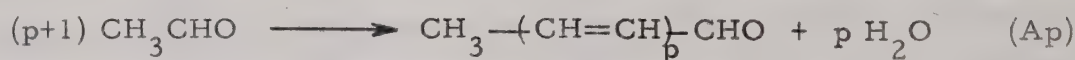
- 1° - la présence de polyènes conjugués $\left(\text{CH} = \text{CH} \right)_n$,
- 2° - des groupements carbonyles aldéhydiques,
- 3° - sur le catalyseur acide des traces d'enchaînements $\begin{array}{c} | \\ \text{C} - \text{O} - \text{C} \\ | \end{array}$ et de groupements $\begin{array}{c} | \\ \text{C} - \text{OH} \\ | \end{array}$. Les uns et les autres sont absents sur le catalyseur neutralisé.

Ces données confrontées aux résultats antérieurs conduisent à admettre la présence de polyènes aldéhydiques provenant de polyaldols partiel-

lement ou totalement déshydratés. La polyacétalisation apparaît comme peu importante et seulement sur le catalyseur acide.

3°) Evolution de l'activité du catalyseur au cours du temps et à 185°

L'étude de ce phénomène a été entreprise en effectuant des séries de 15 injections toutes les 15 minutes à partir du catalyseur "neuf". Les résultats obtenus sont portés sur la figure 15. On remarque la rapide décroissance de la quantité d'eau produite alors qu'augmente la quantité de butène-2-al. Cela peut s'expliquer par une diminution de la quantité de polycondensats (polyaldol déshydraté) au profit de la formation du butène-2-al. Autrement dit, le degré moyen de condensation $\underline{p}^{(1)}$ de l'éthanal décroît en tendant vers la valeur $p = 1$ dans la réaction :



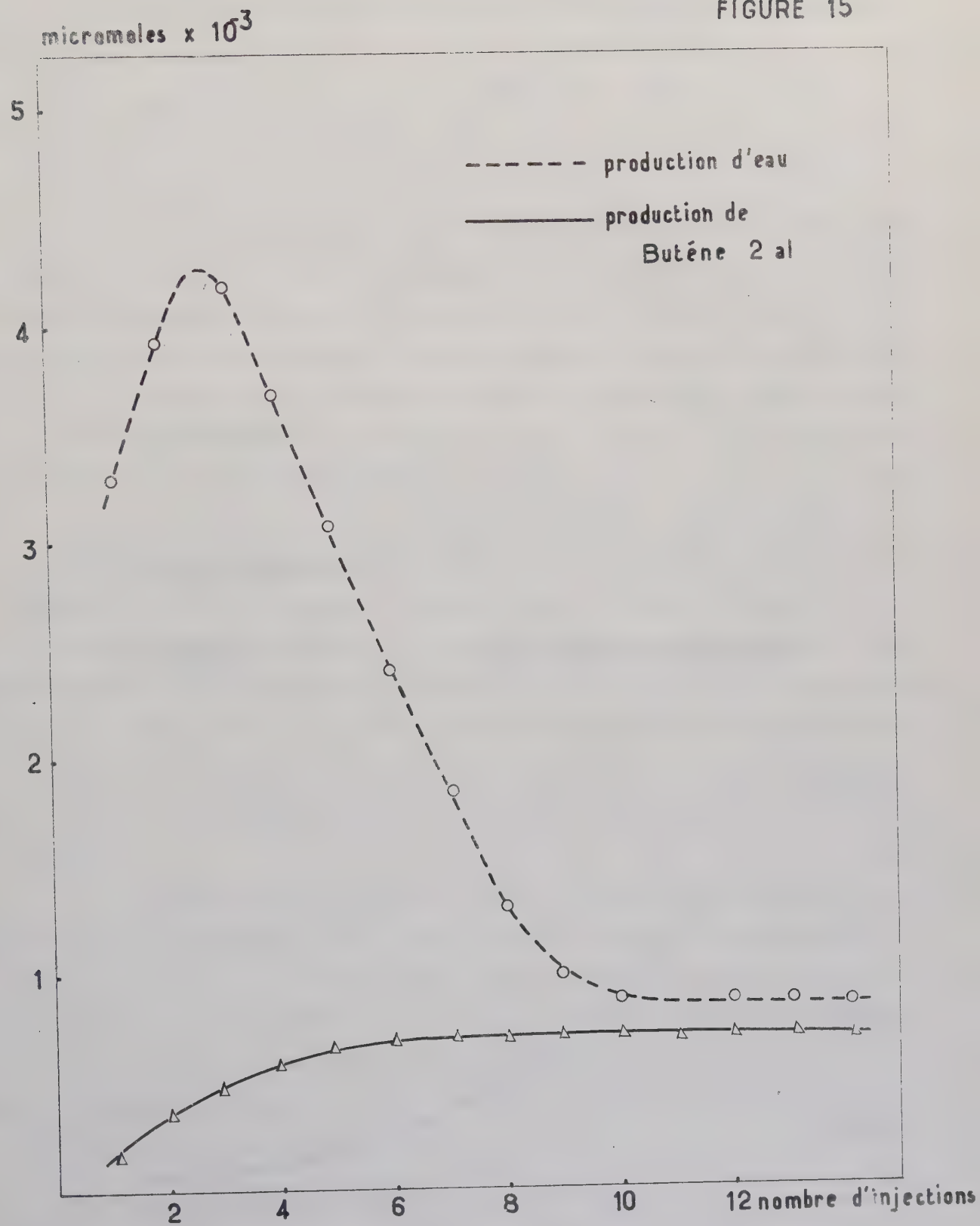
Le tableau 9 établi à l'aide du schéma réactionnel Ap montre comment on peut calculer p :

Réactif et produits	micromoles détectées	eau formée correspondantes (micromoles)	éthanal consommé correspondant (micromoles)
Butène 2 al $p = 1$	a	a	2 a
Polycondensats $p > 1$	x	px	(p+1) x
Eau produite	b ←	↑	↑
Ethanal consommé	c ←	←	←

TABLEAU 9

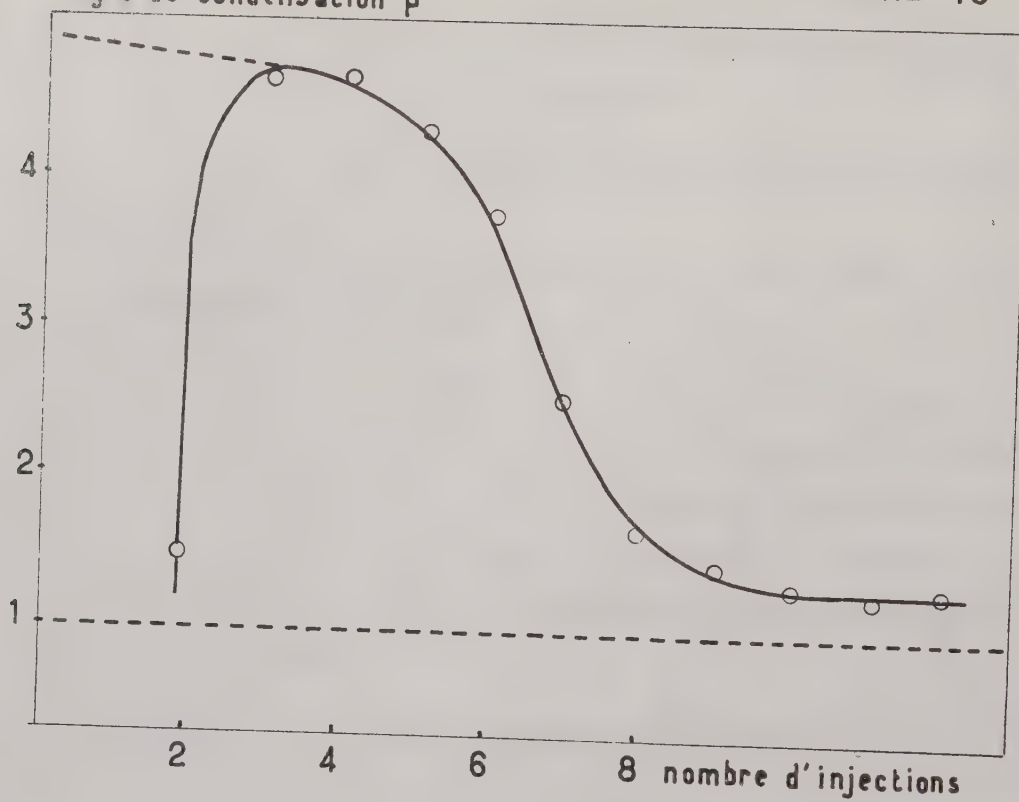
(1) Par définition, le véritable degré de condensation est $p' = p + 1$, cependant pour la commodité de l'exposé, nous appellerons p degré moyen de condensation de l'éthanal.

FIGURE 15



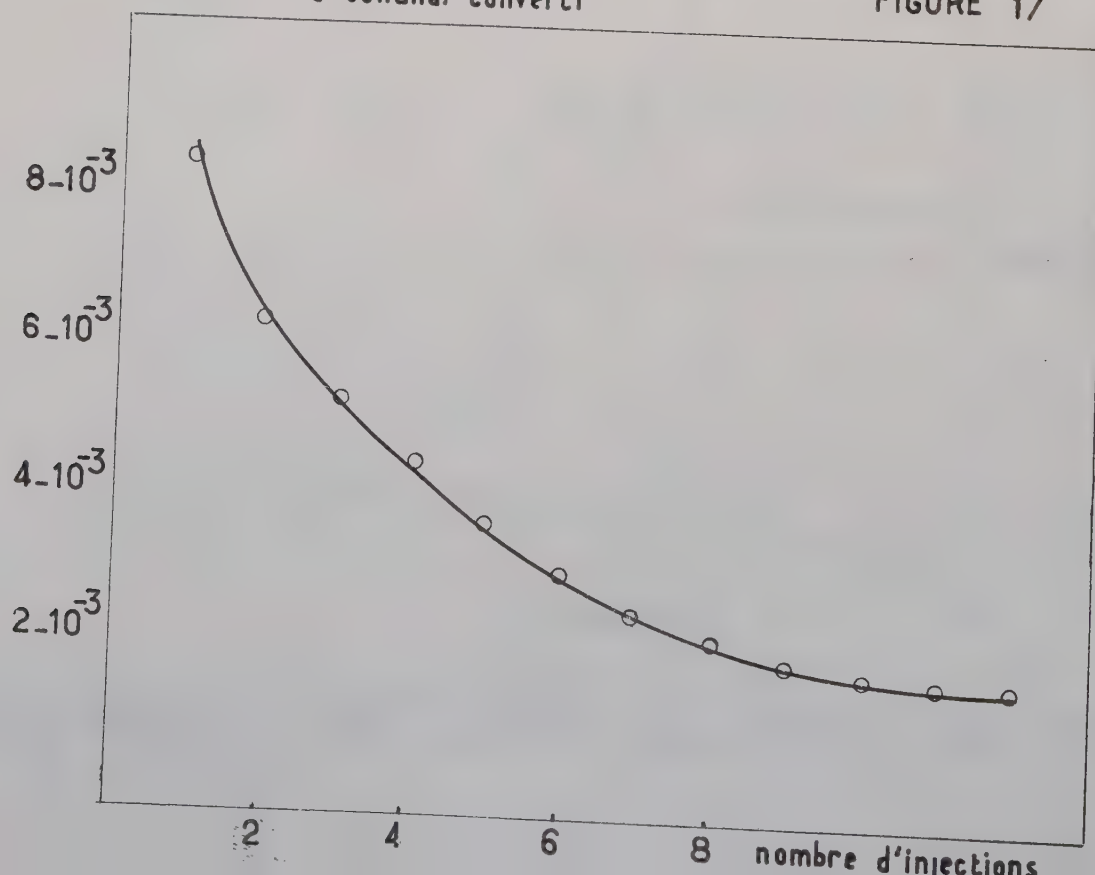
degré de condensation p

FIGURE 16



micromoles d'éthanal converti

FIGURE 17



Si les réactions A_p sont les seules à consommer de l'éthanal, il vient :

$$\left| \begin{array}{l} c = 2a + (p+1)x \\ b = px + a \end{array} \right. \quad \text{soit :} \quad \left| \begin{array}{l} x = c - (a+b) \\ p = \frac{a+b}{c - (a+b)} \end{array} \right.$$

Ce calcul appliqué aux courbes des figures 15 et 17 qui fournissent les valeurs de a, b et c, conduit à la variation du degré moyen de condensation de l'éthanal en fonction du nombre d'injections (figure 16), c'est-à-dire en fonction du temps de travail du catalyseur si l'on tient compte de la durée des injections.

Il est peu probable que la première partie de la courbe soit valable. En effet, la spectrométrie infrarouge a mis en évidence la formation de polyacétals. Ceux-ci doivent se produire en début de conversion, c'est-à-dire lors des premières injections car, durant cette période, l'évolution de la production d'eau (figure 15) montre que la condensation crotonique et polycrotonique augmente alors que la quantité d'éthanal converti décroît (figure 17). Ce qui est impossible s'il n'existe pas une autre réaction, non décelable chromatographiquement, qui consomme de l'éthanal au cours des premières injections. Ainsi, dans le calcul de p, le nombre c de micromoles d'éthanal ne correspond pas uniquement à l'éthanal consommé en condensation crotonique. Il en résulte que les valeurs calculées de p pour les premières injections sont inférieures à la réalité.

L'extrapolation en pointillé (figure 16) semble de ce fait plus valable que la courbe initiale. Elle indique un degré moyen de condensation à l'origine situé entre 5 et 6, ce qui est en accord avec les indices de polymérisation proposés par DEGERING et STOUT. Par contre, après dix injections, le degré de condensation est très proche de la valeur $p = 1$, ce qui indique, selon le schéma réactionnel A_p , la formation préférentielle de butène-2-al ($p = 1$) et d'héxadiène-2-4-al ($p = 2$).

Cette évolution des réactions de condensation crotonique peut être attribuée à un encombrement ou empoisonnement rapide par ces poly-

FIGURE 18

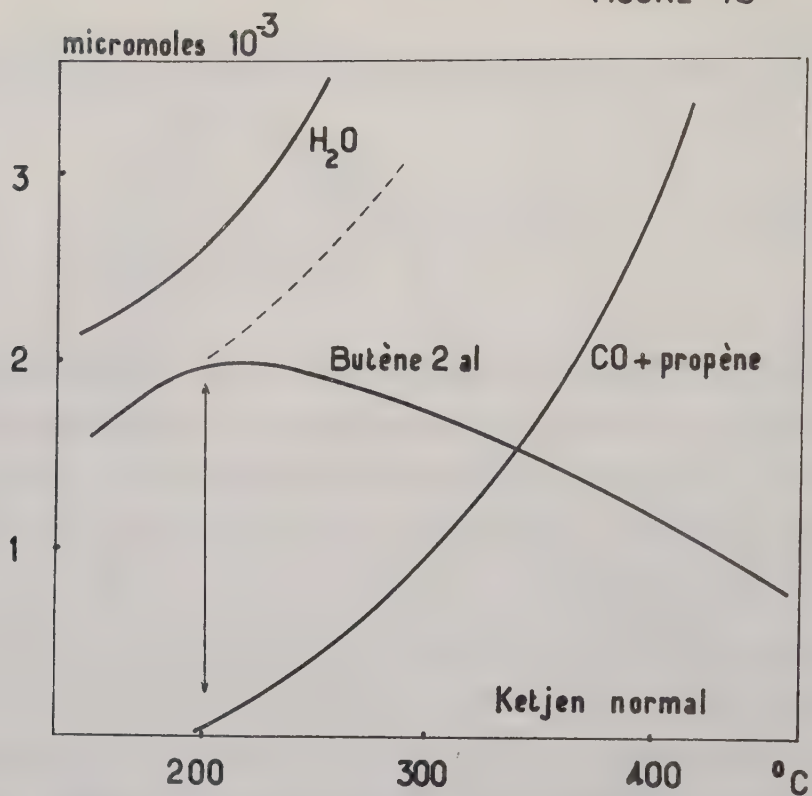
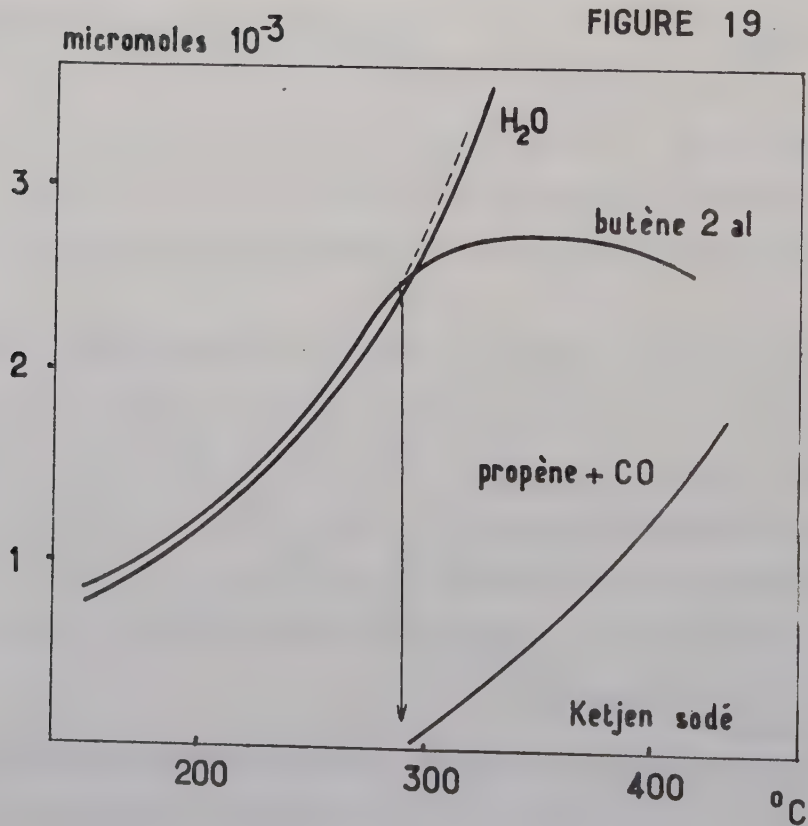


FIGURE 19

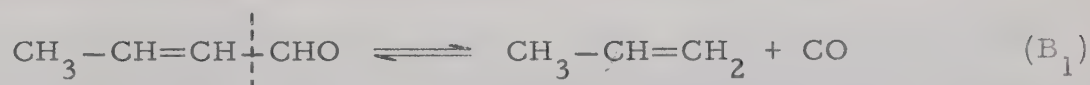


condensats et les polyacétals, des sites acides les plus actifs sur lesquels se formeraient ces substances. En effet, leur haut point d'ébullition ne leur permet pas de quitter la masse de contact après leur formation sur celle-ci.

4°) Evolution de la distribution des produits de réaction avec la température

Expérimentalement, cette étude fait immédiatement suite à la précédente. Elle est donc réalisée sur un catalyseur d'activité stable. Toutes les deux injections la température du réacteur est augmentée de 30° en 30°. Les résultats obtenus sur le catalyseur Ketjen-13 % et, le même gel mixte traité par une solution de carbonate de sodium (voir chapitre II, page 30), sont respectivement portés sur les figures 18 et 19.

La première montre l'apparition vers 200° de réactions de dégradation aux dépens des produits de condensation. En effet, lorsque la courbe représentant le butène-2-al formé, décroche par rapport à celle en pointillé qu'elle devrait suivre parallèlement à la production d'eau, apparaissent les produits de craquage de l'aldéhyde suivant :

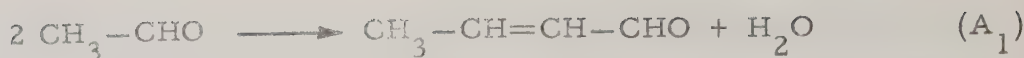


Les mêmes résultats sont obtenus sur le gel sodé (figure 19) mais à partir de 300°. Ce qui montre, à la suite des travaux de D. BARTHOMEUF⁽¹¹⁾, que les sites protoniques échangés par le sodium sont les sites les plus "craquants". Leur disparition à plus de 95 % affecte peu les propriétés déshydratantes imputables donc aux sites électrophiles de Lewis.

B - HYPOTHESES SUR LE SCHEMA REACTIONNEL GLOBAL

Les résultats expérimentaux précédents permettent de poser l'hypothèse probable des réactions suivantes.

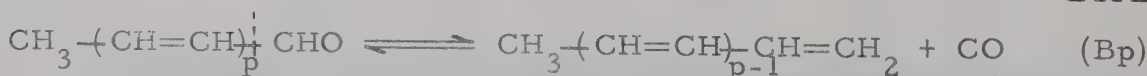
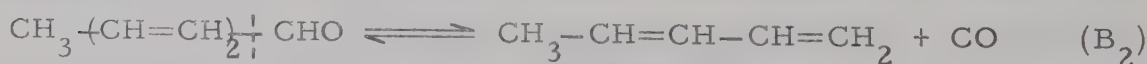
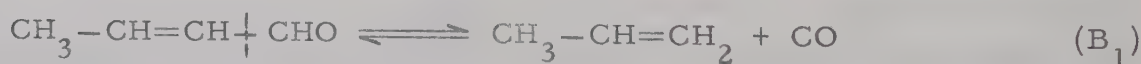
1°) Condensation crotonique suivant les schémas :



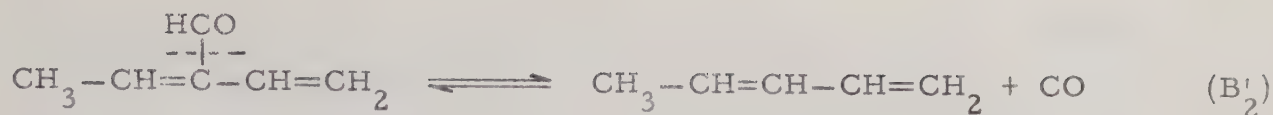
Les polyènes à fonction aldéhyde, obtenus pour les valeurs de p supérieures à 3, resteraient sur le catalyseur. L'hexadiène-2-4-al ($p = 2$) correspondrait à la résine qui se dépose à la sortie du réacteur car son point d'ébullition se situe approximativement aux environs de 170° sous la pression normale. Il n'a pu être chromatographié car il est très instable à chaud, comme le montrèrent BAUMGARTNER et GLATZEL (³³) qui l'isolèrent un certain temps à froid. Il est à noter que ces auteurs l'isolèrent conjointement au vinyl-2 butène-2-al. De même DEGERING et STOUT (⁴⁷) réalisant la polymérisation de l'éthanal sur triéthylamine isolèrent les deux substances. Il est donc vraisemblable que ces deux aldéhydes se forment dans la réaction qui nous intéresse.

2°) Dégradation des aldéhydes à partir de 200° .

Les schémas réactionnels B_0 et B_1 ne peuvent, par leurs conditions stoechiométriques, rendre compte de la quantité totale de CO produite. Ce fait, joint à la présence d'oléfines en C_5 (voir figure 13 A), invite à généraliser ces schémas de dégradation :



Le schéma Bp constitue probablement le premier stade de la cokéfaction des aldéhydes lourds demeurant sur le catalyseur. Il est à remarquer que le vinyl-2 butène-2-al se craque selon B'_2 en donnant les mêmes produits que l'hexadiène-2-4-al selon B_2 , ce qui ne permet ni d'affirmer, ni d'identifier la présence de ce dernier :



3°) Réactions secondaires

Il est bien évident que sur de tels catalyseurs les oléfines sont susceptibles d'être craquées, polymérisées et isomérisées.

De plus, l'oxyde de carbone peut réduire l'eau selon :



Cette réaction a été vérifiée expérimentalement par l'injection du mélange $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ sur le gel mixte de silice-alumine à 450° . Elle rend compte de la présence du gaz carbonique décelé sur le chromatogramme B de la figure 13 (page 37). L'ensemble de ces réactions secondaires contribue à rendre imprécis les bilans réactionnels. Il s'est avéré que ceux-ci vérifient cependant à mieux que 20 % près les hypothèses formulées ici, ce qui, compte tenu de la précision chromatographique (4 % environ), doit être considéré comme probant.

C - VERIFICATION EXPERIMENTALE PAR LA CONVERSION D'AUTRES ALDEHYDES

L'injection des aldéhydes liquides est effectuée à la seringue, L'analyse chromatographique des produits de réaction est réalisée, comme pour la conversion de l'éthanal, sur colonne d'Halcomid à 63° et, sur colonne de Silicagel, pour préciser la nature des produits légers.

1°) Conversion du butène 2 al

L'analyse des produits de réaction du butène-2-al sur colonne de Silicagel (figure 20) met en évidence la formation de propène et d'oxyde de carbone selon la réaction B_2 . Cependant, elle révèle un fort excès de CO par rapport à la stoechiométrie de cette réaction. Selon l'hypothèse de dégradation des aldéhydes, l'excès de CO implique la formation à partir du butène-2-al d'autres aldéhydes qui seraient craqués à leur tour et identifiables par les hydrocarbures mono ou polyéthyléniques (voir réaction B, page 52)

FIGURE 20

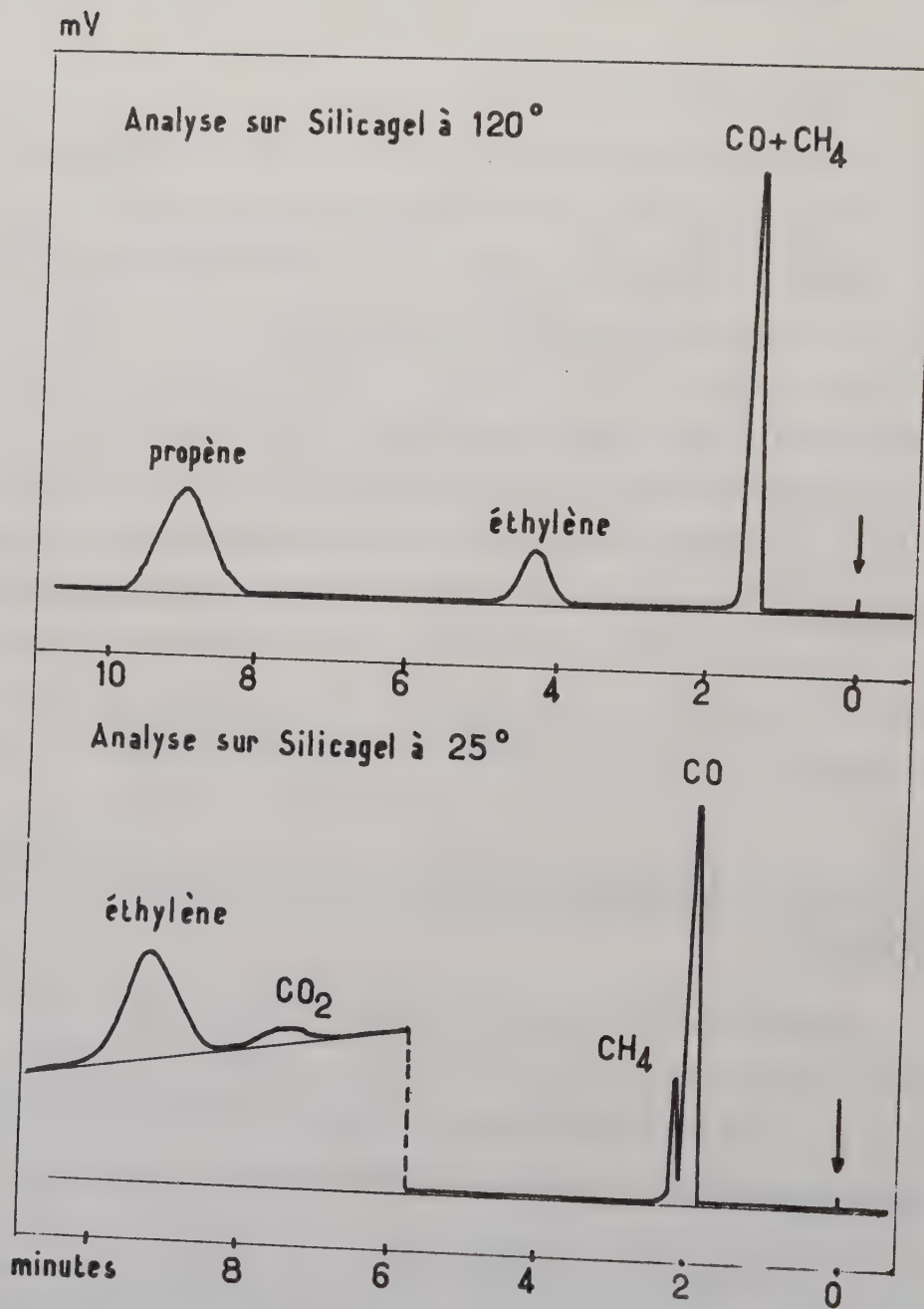
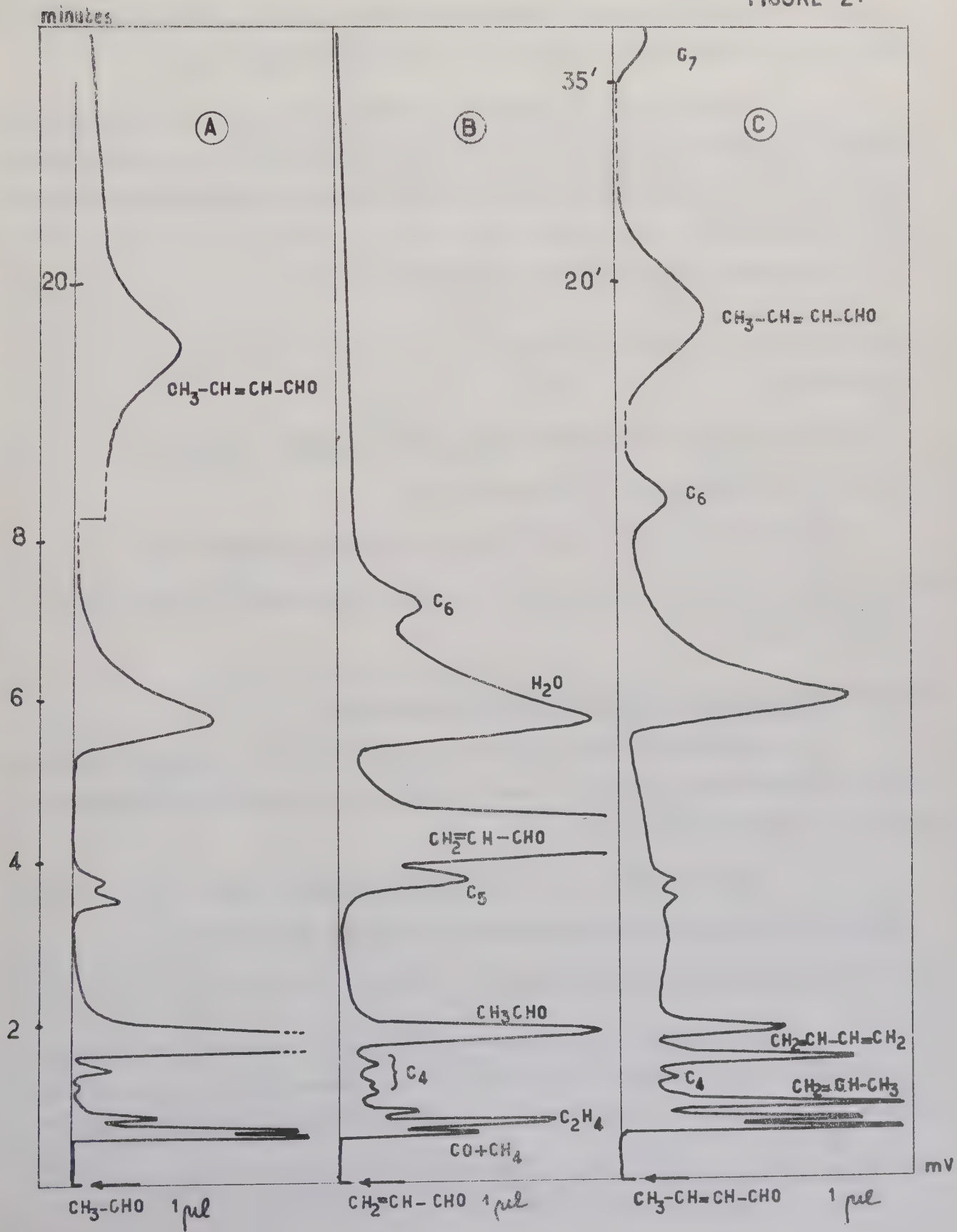
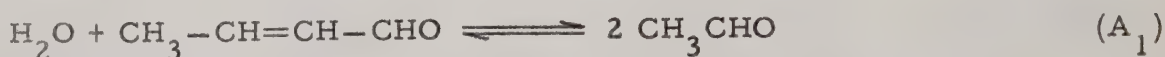


FIGURE 21

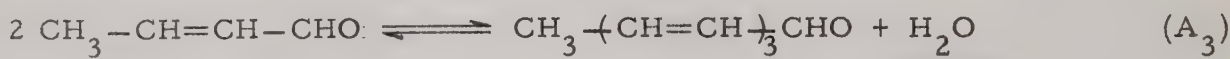


auxquels ils donnent naissance. Ainsi la présence de méthane s'expliquerait par la formation intermédiaire d'éthanal qui se craquerait selon B₀.

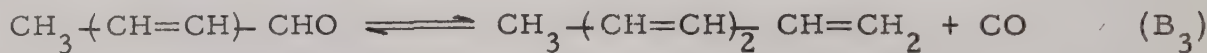
L'analyse de la conversion du butène-2-al sur colonne d'Halcomid (figure 21 C) confirme par la présence de l'éthanal l'hypothèse formulée sur l'origine du méthane. En outre, la réversibilité de la condensation crotonique est ainsi démontrée :



Elle est possible ici, grâce à l'eau formée par la condensation du butène-2-al sur lui-même :



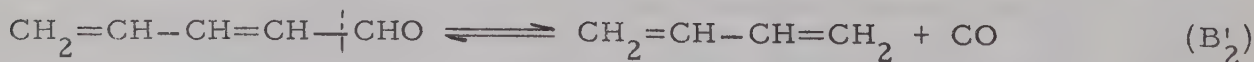
L'aldéhyde formé se craque selon la réaction :



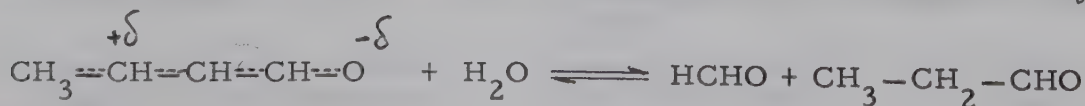
qui conduit à l'heptatriène-2-4-6. Or la figure 21 C montre l'existence de la polyoléfine en C₇.

Recherche de l'origine des autres oléfines produites

Les schémas réactionnels proposés jusqu'ici ne peuvent expliquer la présence des oléfines en C₂, C₄ et C₆. Selon notre hypothèse, elles proviendraient des aldéhydes suivants :



La possibilité de formation de ces aldéhydes se conçoit facilement compte tenu de la réversibilité des réactions de condensation et, de la délocalisation des électrons Π dans les composés à doubles liaisons conjuguées.

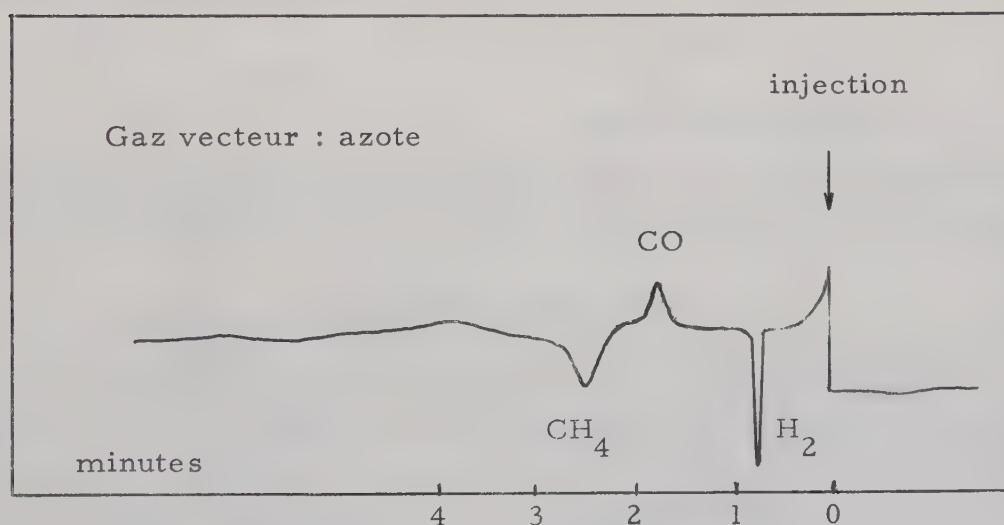


L'aldéhyde formique très instable se décompose suivant :



réaction vérifiée dans les conditions expérimentales utilisées. Or l'analyse chromatographique sur Silicagel des produits de conversion du butène-2-al menée avec l'azote comme gaz vecteur (figure 22) témoigne de la présence d'hydrogène. Cependant, le formaldéhyde peut, avant d'être craqué, entrer dans des réactions de condensation avec d'autres aldéhydes présents (éthanal, butène-2-al, ...) qui à leur tour se craqueront selon B'_1 , B'_2 , ...

Figure 22



2°) Conversion du propenal

La conversion catalytiques de cet aldéhyde (figure 21 B) vient confirmer les mêmes résultats par :

- l'existence du craquage selon



attestée par la présence d'éthylène,

- la réversibilité des réactions de condensation selon :



Tous ces aldéhydes peuvent se condenser sur d'autres et rendre ainsi compte, après craquage de l'ensemble des oléfines produites.

D - MECANISME CATALYTIQUE DE LA CONDENSATION

La polycondensation crotonique de l'éthanal est la plus importante parmi les réactions mises en évidence, elle est en outre la seule susceptible de conduire à la cyclisation pyridique du fait de doubles liaisons conjuguées qu'elle fait apparaître. Il importe donc de rechercher son mécanisme catalytique si l'on veut approcher celui de la synthèse pyridique.

La crotonisation simple est très connue en milieu basique. Sur des sites acides électrophyles, elle se déroule en deux temps suivant les données théoriques de la chimie organique ⁽²⁹⁾ ⁽³⁰⁾

1°) données théoriques

Dans un premier stade, l'éthanal se dimérise en donnant un aldol qui se déshydrate ensuite.

a) Aldolisation (hydroxyalcoylation)

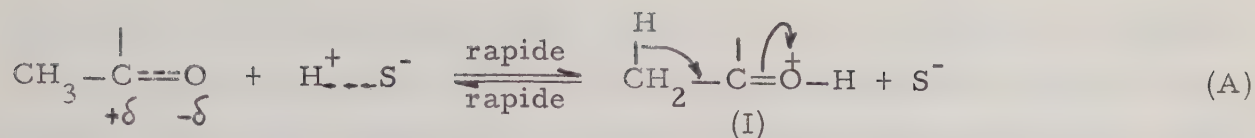
Il est connu que le groupement carbonyle est un dipôle à peu près indépendant des substituants du carbone :



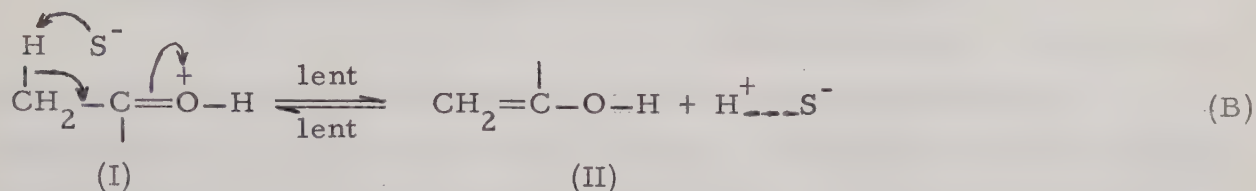
$$\mu = 2,8 \text{ D} \pm 0,1$$

Pour cette raison, il est sujet au transfert protonique, ce qui a fait l'objet de nombreux travaux ⁽³⁰⁾ ⁽³⁴⁾ ⁽³⁵⁾ et constitue le premier stade de la catalyse acide. Ses propriétés électrophiles sont alors accentuées par le pouvoir attracteur de l'oxygène à l'état oxonium. Si l'on désigne par $H^+ \cdots S^-$ les sites protoniques ⁽¹⁾ du catalyseur, ces propriétés sont résumées par le schéma suivant :

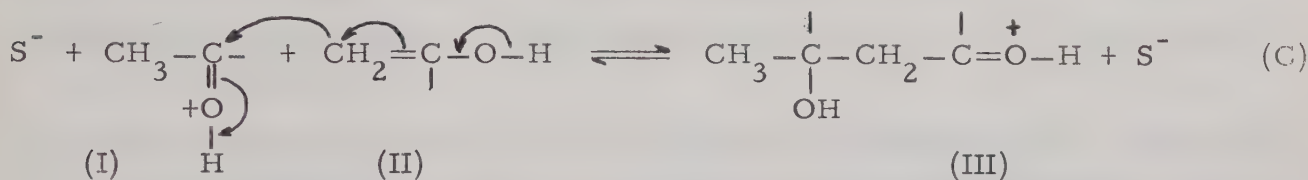
(1) Ils sont utilisés ici en tant qu'accepteurs d'électrons et par conséquent les sites de Lewis du gel de silice-alumine donnent lieu aux mêmes réactions.



Les hydrogènes en α du pseudo-acide (I) sont beaucoup plus mobiles de sorte qu'ils se laissent arracher facilement par la base conjuguée S^- , même faible,



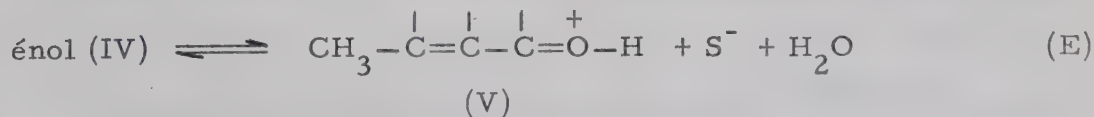
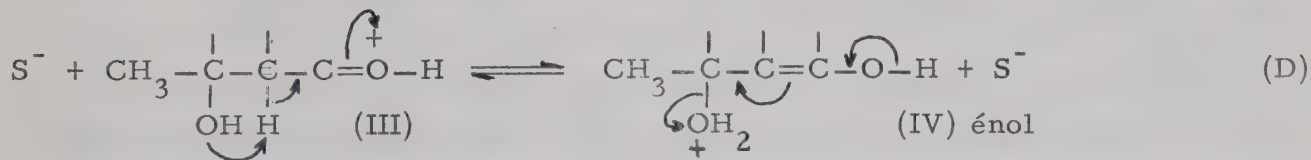
L'énol (II) formé est l'entité nucléophile réagissant suivant :



L'aldol (III) ($\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$) protonisé peut à nouveau réagir sur l'énol (II) pour conduire à une polyaldolisation. Il peut aussi se déshydrater.

b) Déshydratation de l'aldol

L'aldol n'a jamais été observé. En effet, les gels mixtes de silice-alumine ont des propriétés déshydratantes très marquées :

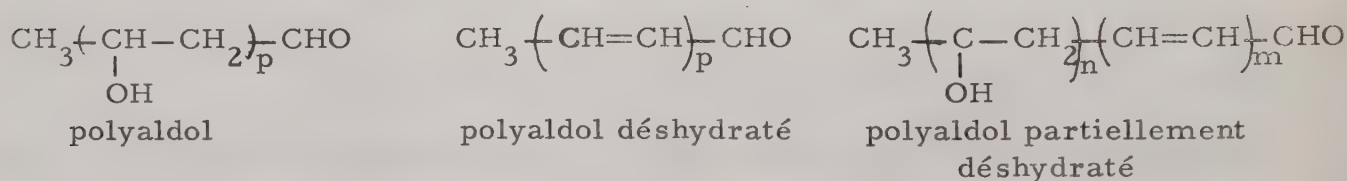


Le butène-2-al protonisé (V) peut, au lieu de se désorber, entrer dans une nouvelle réaction d'aldolisation au même titre que les pseudo-acides (I) et (III). Toutes ces étapes sont réversibles comme l'ont montré les expériences précédentes. Ceci se conçoit car une double liaison conjuguée à un

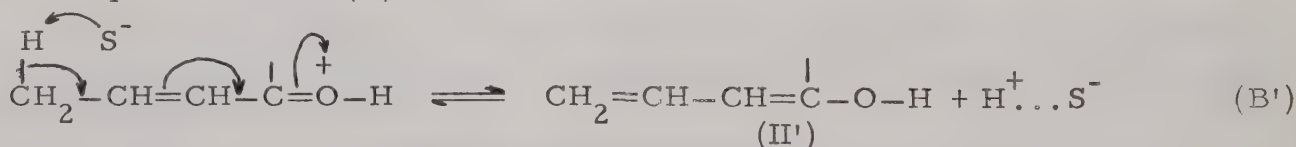
groupement carbonyle possède obligatoirement des propriétés électrophiles au même titre qu'une double liaison $C=O$; elle est donc susceptible de fixer l'eau. La coupure des composés $CH_3-(CH=CH)_p-CHO$ n'est qu'une conséquence de cette réversibilité ⁽³⁶⁾.

2°) Généralisation de ce mécanisme à la formation des polycondensats

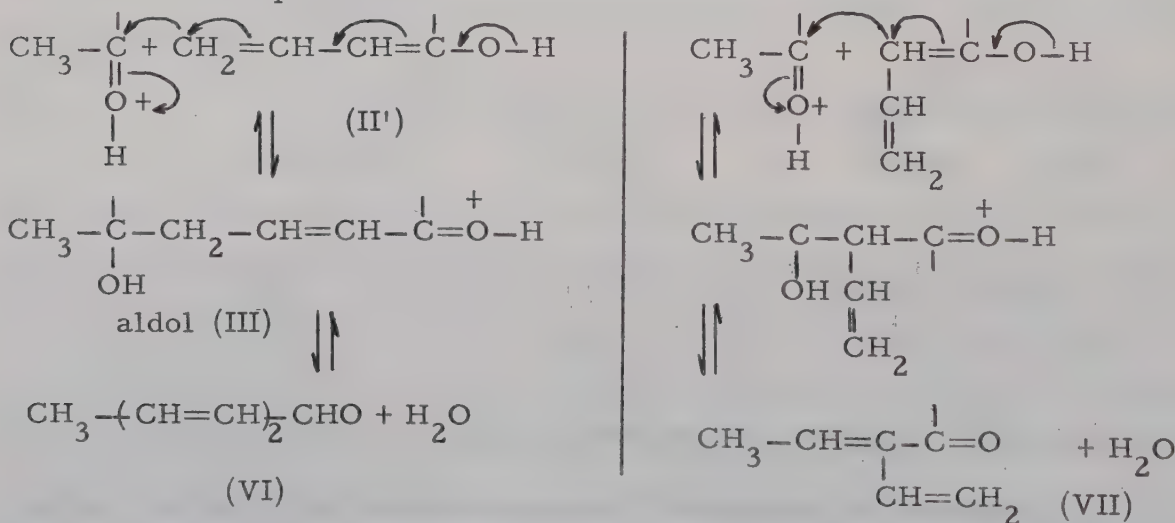
Si l'aldol (III) ou l'aldéhyde (V) entre à nouveau en réaction avec l'énol (I) selon le schéma C, et ainsi de suite, les polymères obtenus seront :



Cependant, il est possible que l'aldéhyde (V) soit énoisé selon le schéma (B') identique au schéma (B) :



et réagissent avec le pseudo-acide (I) sur le modèle du schéma C. Deux solutions sont alors possibles :



Ces deux voies conduisent respectivement à l'hexadiène-2-4-al et au vinyl-2 butène-2-al (VII), substances qui furent effectivement identifiées dans la poly-

aldolisation de l'éthanal (voir page).

II - INFLUENCE DE L'ACIDITE DU CATALYSEUR

De très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'acidité des gels mixtes silice-alumine, acidité qui serait responsable de leur activité (¹¹) (¹⁹) (⁶⁰). Il est hors de doute que, dans le cas de la conversion de l'éthanal, l'acidité joue un rôle prépondérant. Nous avons étudié son influence sur l'évolution de l'activité des différents catalyseurs étudiés précédemment (chapitre II), suivant la méthode déjà utilisée pour le gel mixte commercial (page

A - CATALYSEUR SUR LEQUEL L'AMMONIAC EST CHIMISORBE

L'ammoniac se chimisorbe irréversiblement, même à température relativement élevée, sur les gels mixtes de silice-alumine, en neutralisant plus ou moins leurs centres acides (⁶¹) (⁶²). L'ammoniac étant l'un des réactifs nécessaires à la synthèse pyridique, il est intéressant d'étudier l'influence de cette chimisorption sur la conversion de l'éthanal pur. Pour cela, le catalyseur (30 mg) est neutralisé à 185° selon la méthode déjà décrite. Il a adsorbé 0,42 milliéquivalent d'ammoniac par gramme, alors que l'acidité initiale est de 1,14 meq H^+ /g. L'étude de l'évolution de l'activité à 185° conduit aux courbes B des figures 23 et 25. La comparaison respective avec les courbes A obtenues sur le catalyseur non traité à l'ammoniac montre :

1°) Sur le solide neutralisé par l'ammoniac, une augmentation des réactions de condensation que montre la production accrue d'eau. Deux explications qui ne s'excluent nullement peuvent être avancées :

a - la réaction de polyacétalisation est inhibée par l'ammoniac comme l'a montré LETORT (³⁸). Il est constaté en effet que l'anomalie présentée par le degré moyen de condensation p (figure 24) dans le

FIGURE 23

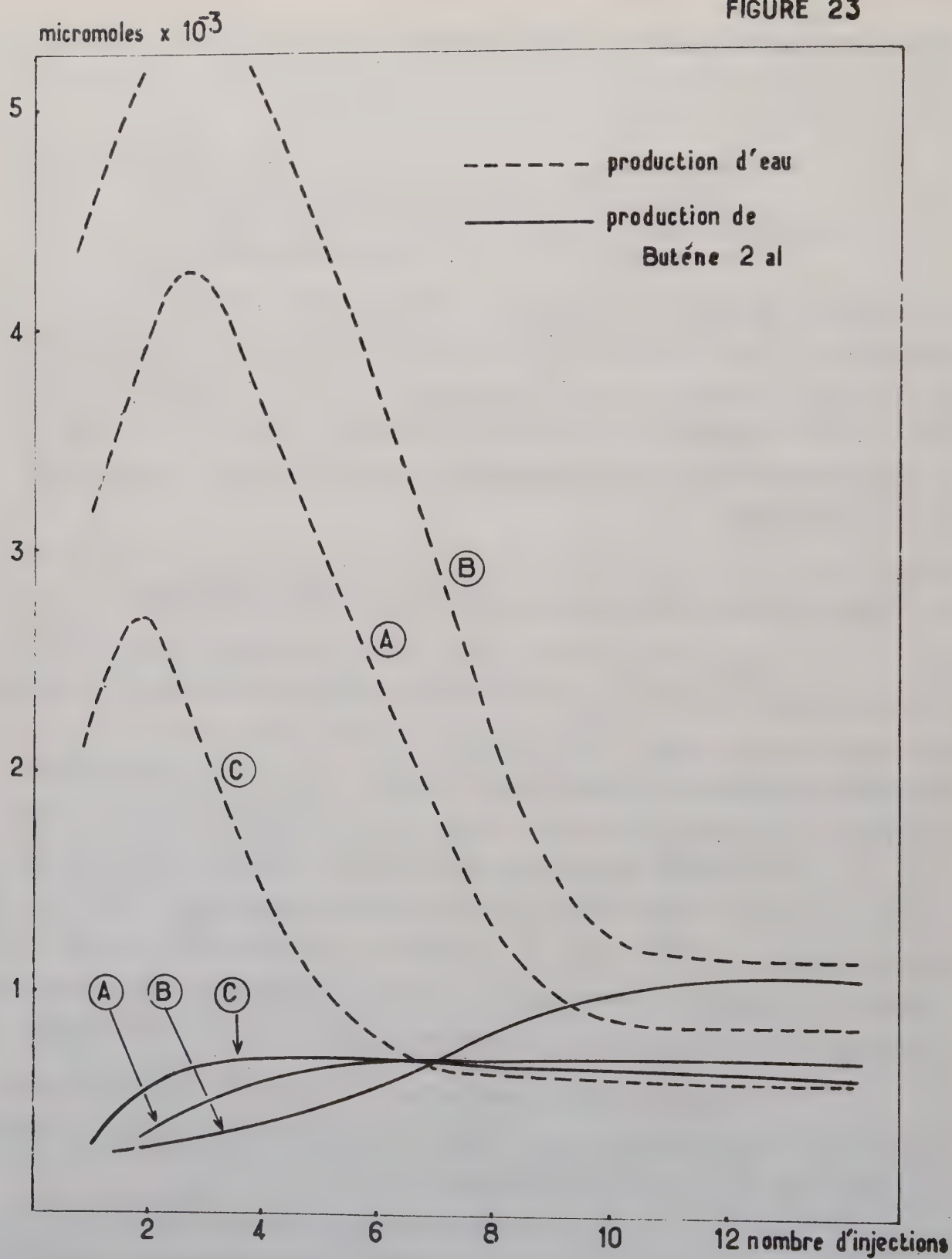


FIGURE 24

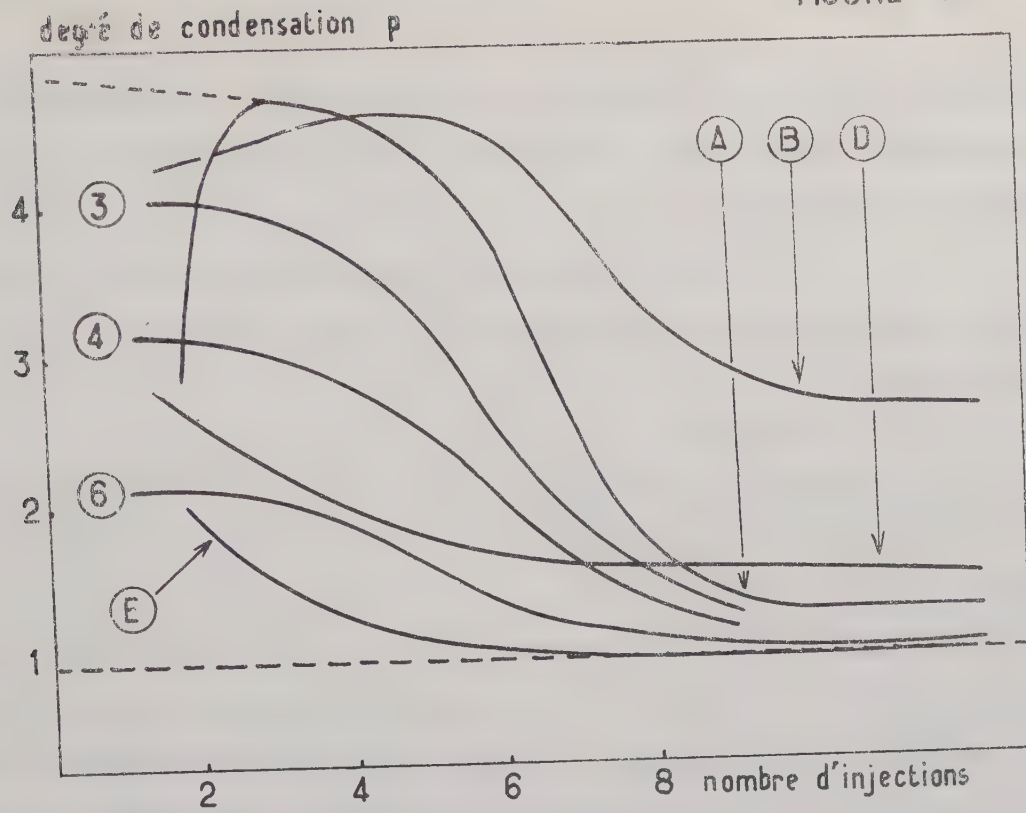
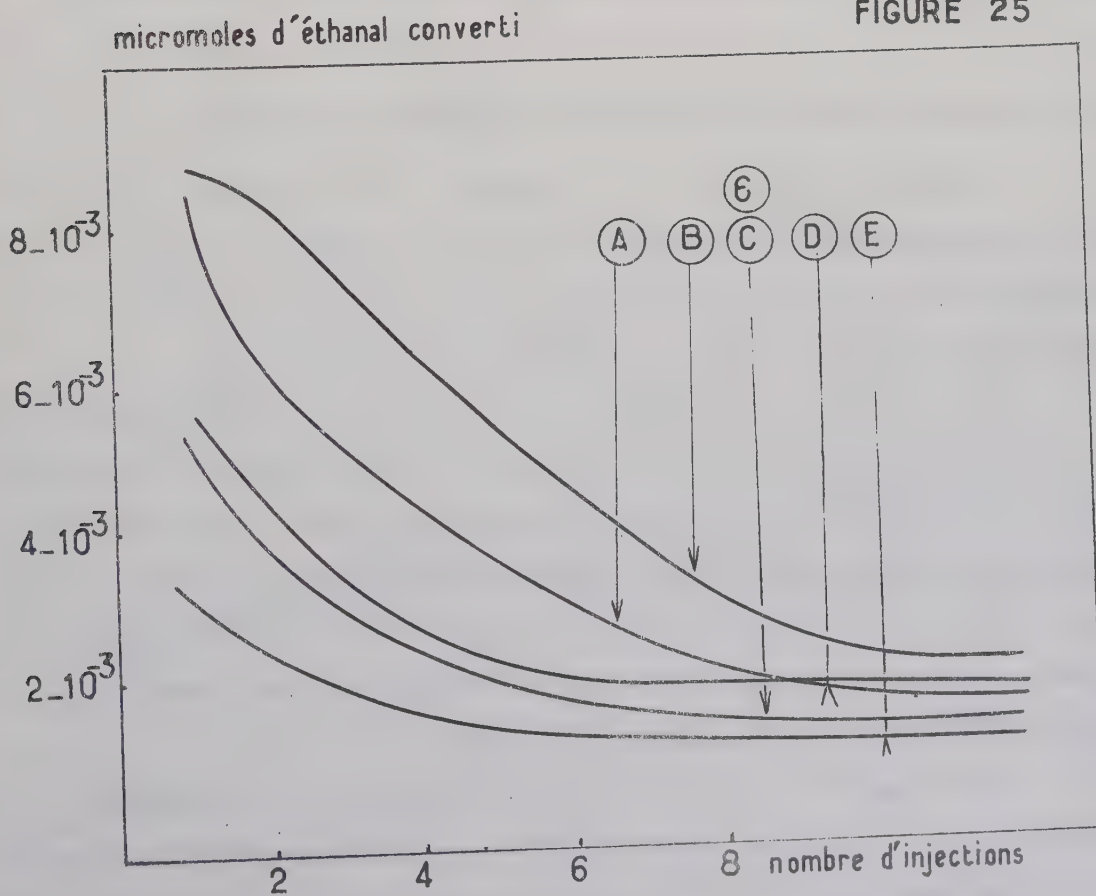


FIGURE 25



cas du catalyseur commercial (courbe A), anomalie due à la formation de polyacétals en début de conversion, a disparue en grande partie avec le gel traité par l'ammoniac (courbe B).

b - la réaction de polyaldolisation est catalysée par les bases comme l'ont montré MATSUI (⁴⁴), LANGENBECK (⁴⁵) et FRAKENBERGER (⁴⁶).

2°) Les courbes d'évolution de l'activité permettent de calculer p et de suivre sa propre évolution au cours de la réaction (figure 24, courbe B). Il se stabilise vers la valeur $p = 2,5$, ce qui correspond à la formation, conjointement à celle du butène-2-al, de l'hexadiène-2-4 al qui est suffisamment volatil pour ne pas rester sur le catalyseur et de ce fait ne l'encrasse pas. Il est constaté en effet après réaction que la masse catalytique neutralisée est plus propre que le gel acide ayant travaillé dans les mêmes conditions. Par contre, les résines déposées à la sortie du réacteur semblent plus importantes.

B - SILICE-ALUMINE IMPREGNEE DE FLUORURE DE PLOMB

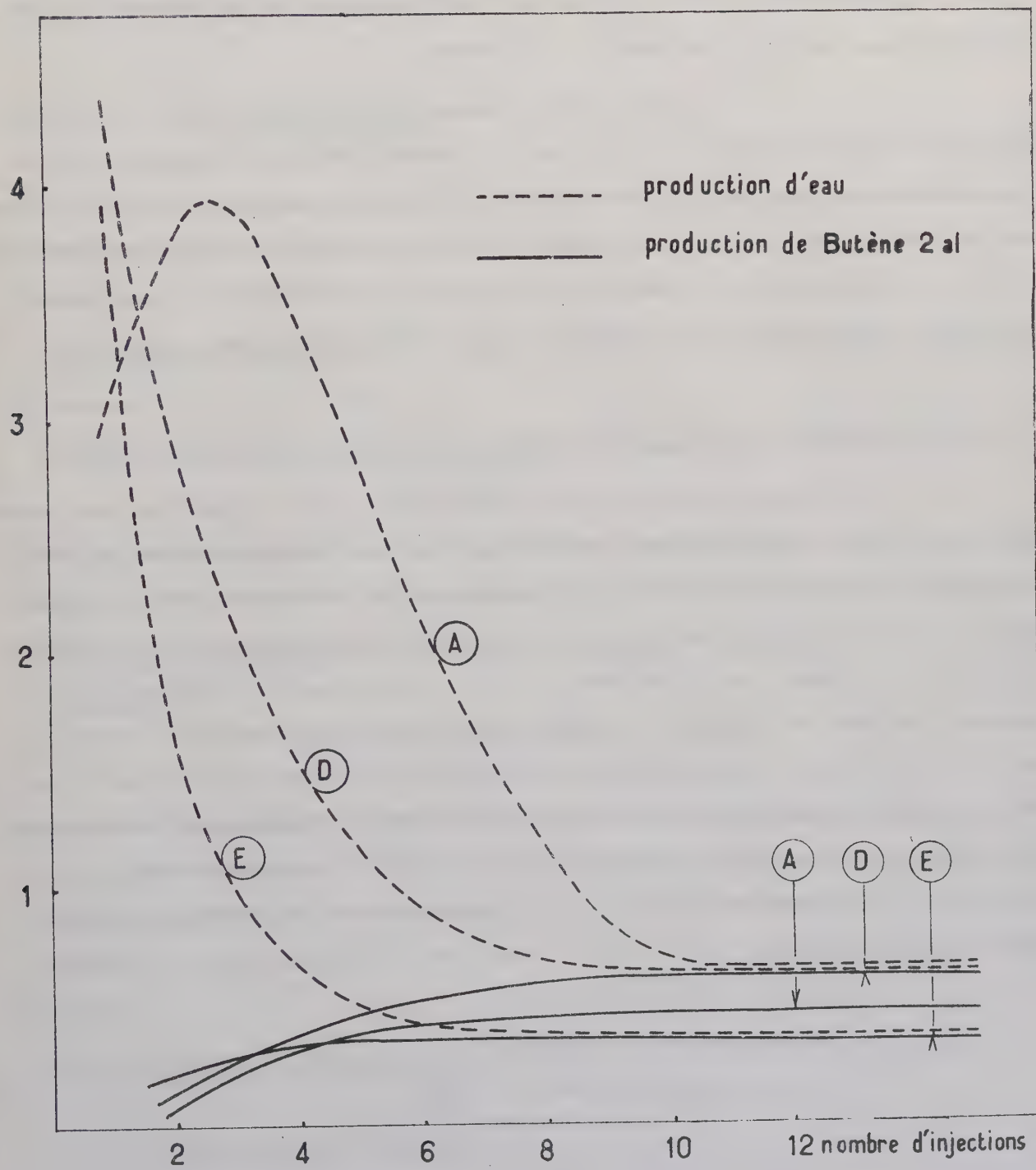
L'influence de ce sel sur le support a été précédemment décrite. L'étude du vieillissement a été menée sur les catalyseurs contenant des quantités croissantes de fluorure. Les résultats obtenus sur le catalyseur n° 6 (voir tableaux 3 et 9) sont portés sur la figure 23 (courbes C).

On remarque la production de butène-2-al qui atteint rapidement sa valeur de régime identique à celle obtenue sur la masse acide (courbe A). Par contre, la production d'eau est nettement plus faible, ce qui indique une diminution notable de la polycondensation. En effet, le degré moyen de condensation p (figure 24, courbe n° 6) est beaucoup moins élevé et subi peu de variation. Il ne présente pas l'anomalie à l'origine de la courbe A, ce qui indiquerait l'absence de la polyacétalisation.

La comparaison des résultats du tableau 7, donnant la distribution des forces acides suivant la teneur en fluorure de plomb, avec les degrés p respectivement obtenus sur les catalyseurs A, 3, 4 et 6

micromoles $\times 10^{-3}$

FIGURE 26



(figure 24) montre que :

a) la polyacétalisation disparaît en même temps que les sites de $pK_a < 8,3$, car l'anomalie à l'origine de l'évolution de p ne s'observe plus sur les catalyseurs au fluorure.

b) la polycondensation décroît lorsque l'ensemble des forces acides décroît. Ce dernier fait vient confirmer l'hypothèse selon laquelle les hauts condensats se forment sur les sites les plus acides et restent adsorbés sur ceux-ci. Ainsi, au bout d'un certain temps ne sont plus actifs que les sites n'adsorbant pas fortement le produit de condensation, c'est-à-dire les sites d'acidité faible qui produisent surtout des produits peu condensés.

C - CATALYSEURS NEUTRALISES PARTIELLEMENT PAR L'ION SODIUM

Le chapitre suivant montrera l'intérêt pour la synthèse des bases pyridiques légères de l'abaissement du degré moyen de condensation $\underline{p}$. Bien qu'efficace, l'addition de fluorure de plomb conduit à une valeur de $\underline{p}$ variant entre 1,5 et 1,2, ce qui implique une proportion non négligeable d'hexadiène-2-4-al ($p = 2$). Dans le but d'abaisser encore cette valeur, il semblait intéressant d'utiliser des masses de contact dont l'ensemble des forces acides soit plus faible que celles obtenues par addition de fluorure de plomb. A cet effet, les gels mixtes (Ketjen 13 %) plus ou moins neutralisés par l'ion sodium et étudiés par ailleurs dans notre laboratoire (¹⁰) (¹¹) ont été utilisés.

Les courbes A, D et E de la figure 26 ont été obtenues sur les catalyseurs suivants :

A : Ketjen 13 % commercial,

D : Ketjen neutralisé par Na^+Cl ,

E : Ketjen neutralisé par $2 Na^+CO_3^{--}$.

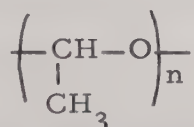
Pour D et E on remarque la disparition du maximum pour la production d'eau, ce qui, comme on l'a vu, correspond à l'absence de polyacétalisation de l'éthanal. L'évolution du degré moyen de condensation $\underline{p}$ (figure 24) confirme ce fait par l'absence sur D et E de l'anomalie produite

par cette réaction sur la courbe A. Ces courbes montrent aussi que le but recherché, à savoir obtenir $p = 1$; est atteint avec le catalyseur E sur lequel le butène-2-al est le seul produit de condensation dès la cinquième injection.

III - CONCLUSIONS

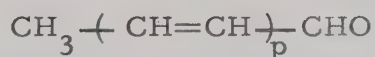
La conversion de l'éthanal gazeux sur silice-alumine Ketjen 13 % traitée au préalable 12 heures à 450°, donne lieu suivant la température à trois types de réactions :

1°) La polyacétalisation sur les sites très acides, polymérisation qui conduit à des bas-polymères du type :



Cette réaction apparaît comme très limitée, les sites acides intéressés étant rapidement empoisonnés par le polymère lui-même qui ne peut se désorber.

2°) La polyaldolisation suivie de déshydratation et conduisant aux bas-polymères de structure



Les valeurs maximales observées du degré moyen de condensation p sont situées en début de réaction sur catalyseur neuf, entre $p = 5$ et $p = 6$. Ce degré décroît rapidement pour se stabiliser vers $p = 1,4$. Ce fait est attribué à l'empoisonnement par les polycondensats des sites les plus acides sur lesquels ils se sont formés.

3°) La dégradation des aldéhydes à partir de 200° suivant le schéma :



Les oléfines ainsi formées sont susceptibles d'être craquées et polymérisées par le gel de silice-alumine.

Lorsque sur ce catalyseur, la distribution des forces acides des sites est modifiée par chimisorption d'ammoniac, imprégnation au fluorure de plomb ou neutralisation partielle par l'ion sodium, il est constaté que la polyacétalisation disparaît lorsque les sites de $pK_a < -8,3$ ont été neutralisés. De plus, la polyaldolisation a un degré moyen de condensation qui diminue au fur et à mesure que sont neutralisés les sites les plus acides.

CHAPITRE IW

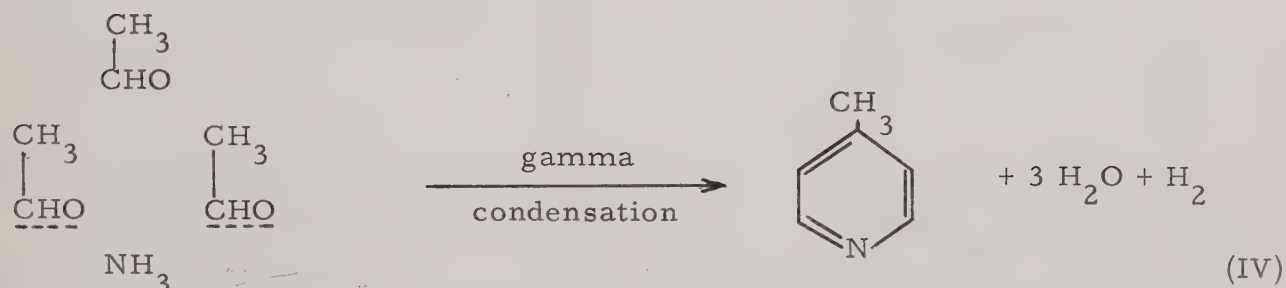
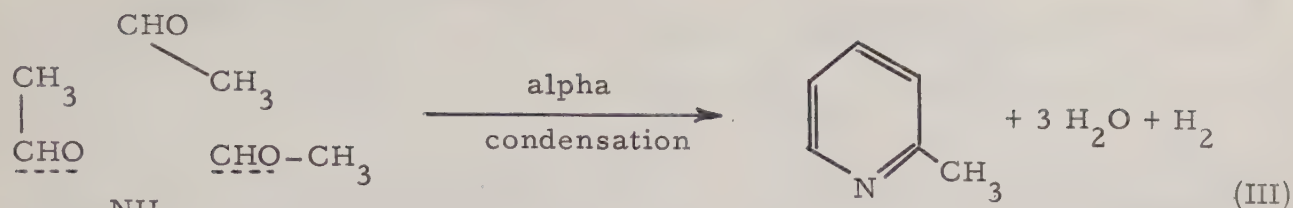
ETUDE DE LA SYNTHÈSE PYRIDIQUE

I - NOTATIONS ET DÉFINITIONS

Le tableau 10 résume l'ensemble des notations et définitions utilisées dans le présent chapitre.

Nom ou Symbole	Définition
p	Degré moyen de condensation des polymères aldoliques déshydratés de l'éthanal $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_p\text{CHO}$ p = 1 : butène-2-al p = 2 : hexadiène-2-4-al
Polycondensats	Aldéhydes ci-dessus tels que $p > 2$
Bases pyridiques légères	Pyridine et méthyl-pyridine (C_5 et C_6)
Bases lourdes décelées chromatographiquement	Bases pyridiques plus alcoylées que les précédentes (C_8 et C_{10}).
Bases lourdes non décelées	Bases plus alcoylées que les précédentes (C_{12} et plus).
Bases alpha	Pyridines alcoylées en 2 (ex. : alpha-picoline)
Bases gamma	Pyridines alcoylées en 4 (ex. : gamma-picoline)
M E P	Méthyl Ethyl Propyl ex. : M_2E_5 pyridine = méthyl-2 éthyl-5 pyridine

TABLEAU 10



Cette disposition des molécules de réactif, construite à partir de la structure des produits finaux et dans laquelle le catalyseur n'intervient pas, ne peut constituer un mécanisme réactionnel. De plus, les modèles de DÜRKOPF et de TCHITCHIBABINE ne sont pas opposés, comme cela sera examiné plus loin lorsqu'ils seront repris dans le contexte d'un mécanisme catalytique.

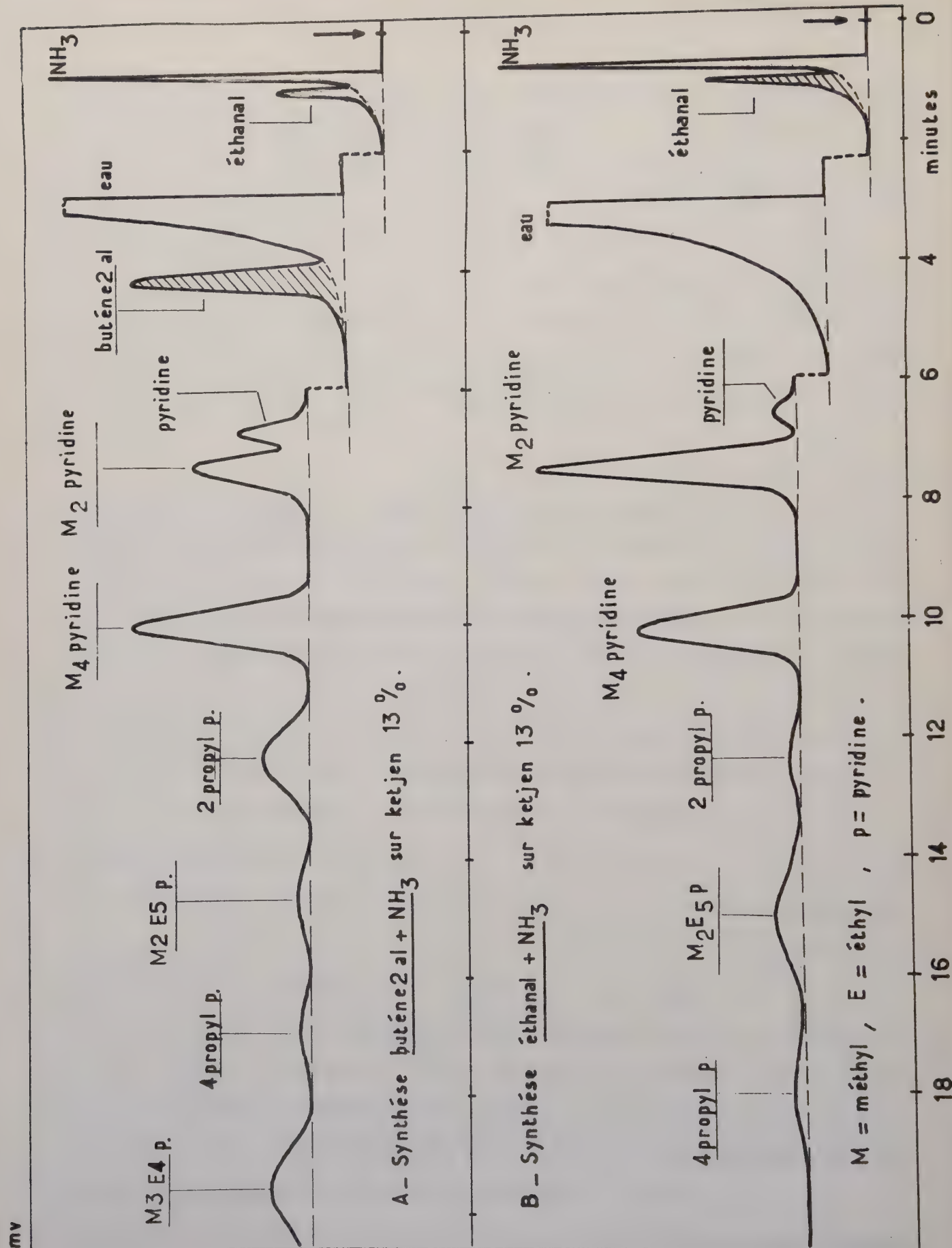
Certains mécanismes avancés pour les condensations (III) et (IV) ci-dessus admettent la formation dans un stade intermédiaire de l'imine :



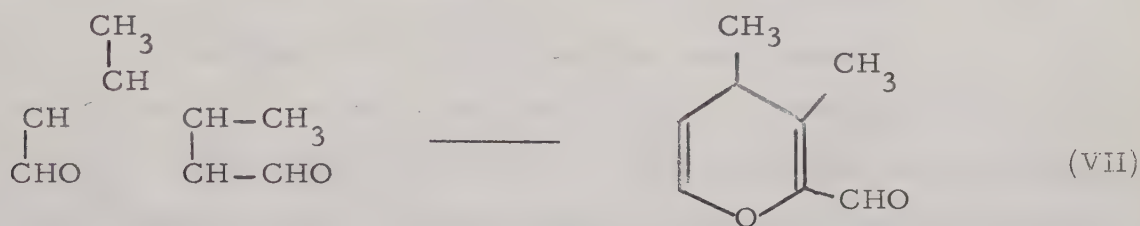
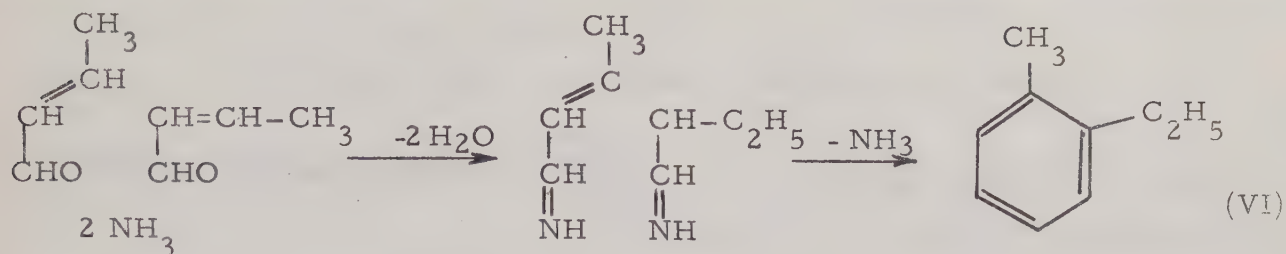
Cette imine se condensant sur elle-même conduirait aux bases pyridiques après élimination d'ammoniac. L'argumentation en faveur de ce schéma est basée sur deux faits :

1°) Selon LEVY et OTHMER (⁵⁴), le rendement maximal en pyridines légères est atteint lorsque le mélange réactionnel est sensiblement équimoléculaire en éthanal et ammoniac, c'est-à-dire pour le mélange stoechiométrique de la réaction (V). Ce qui ne peut constituer un argument en soi mais peut résulter d'une coïncidence due aux lois cinétiques.

2°) ALDER et ses collaborateurs (⁵⁵) (⁵⁶) pensent que l'ammoniac réagit d'abord sur les fonctions carbonyles pour donner l'imine qui se dimérise



selon le schéma (VI) car en l'absence d'ammoniac ou de catalyseur, les aldéhydes se dimérisent selon (VII) et ne peuvent donc conduire aux bases pyridiques.



Or, d'une part, les résultats du chapitre III sur la conversion des aldéhydes infirment le schéma de la condensation pyranique (VII) et mettent en évidence la polycondensation aldolique des aldéhydes. D'autre part, aucune imine n'a jamais été trouvée par chromatographie des produits de synthèse alors que cette détection est possible ⁽⁵⁷⁾. Le chromatogramme B de la figure 27, résultat de l'analyse des produits de synthèse à partir de l'éthanal et de l'ammoniac, confirme l'absence de l'imine ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}$) dont le pic chromatographique devrait se situer entre ceux de l'eau et de la pyridine, alors que les réactifs qui lui donnent naissance selon le schéma V sont encore largement présents. Il est possible d'objecter que l'imine n'est un produit intermédiaire de la réaction qu'à l'état adsorbé. Si sa désorption n'est pas observée chromatographiquement c'est que l'adsorbat est consommé au fur et à mesure de sa formation dans des réactions de condensation, puis de cyclisation conduisant aux pyridines (schéma VI). Mais il est impossible que deux molécules électrophyles comme l'imine protonisée ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}_2^+$) se dimérisent. L'une d'elle doit se désorber afin de fournir le réactif nucléophile. Si cela était le cas la désorption de l'imine devrait donc être observée dans la synthèse quand la conversion est incomplète, donc sur le chromatogramme B (figure 27). De plus, la polymérisation

sation des imines devrait être réversible au même titre que celle, longuement décrite, des aldéhydes. Dans la synthèse à partir du butène-2-al on devrait donc observer la réaction :



or d'après le chromatogramme A (figure 23) ne n'est pas la réaction (VIII) mais la réaction (IX) qui est décelée.



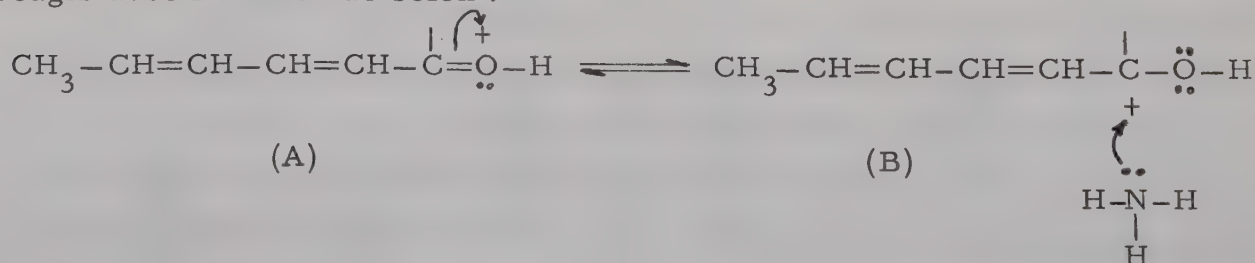
Il semble donc que les produits de condensation des aldéhydes jouent un rôle important dans la synthèse pyridique, l'imine n'intervenant plus qu'au niveau de la cyclisation. C'est pourquoi, dans le but de formuler une hypothèse sur le mécanisme de cette synthèse, nous avons utilisé d'une part les résultats obtenus sur la polymérisation de l'éthanal seul sur silice-alumine, d'autre part, les mécanismes par transferts électroniques tels qu'ils découlent des théories et techniques de la chimie organique ⁽²⁹⁾ ⁽⁵⁸⁾.

III - HYPOTHESE SUR LE MECANISME DE LA CYCLISATION PYRIDIQUE A PARTIR DE L'AMMONIAC ET DES PRODUITS DE CONDENSATION DE L'ETHANAL

A - ALPHA-CONDENSATION

Au niveau du catalyseur, l'ammoniac se trouve en présence des produits de condensation de l'éthanal à l'état de pseudo-acides

$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_p-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}-\text{H}$. Considérons l'héxadiène 2-4 al ($p = 2$), il peut réagir avec l'ammoniac selon :



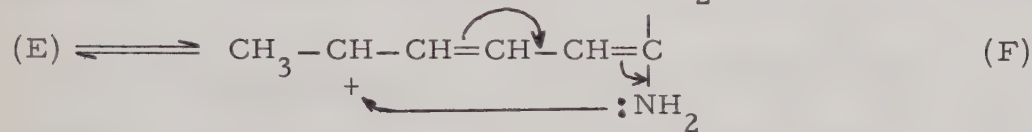
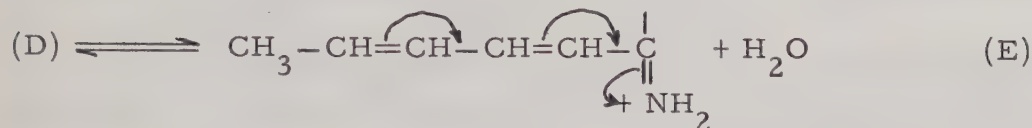
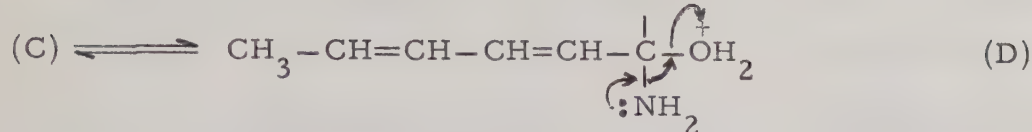
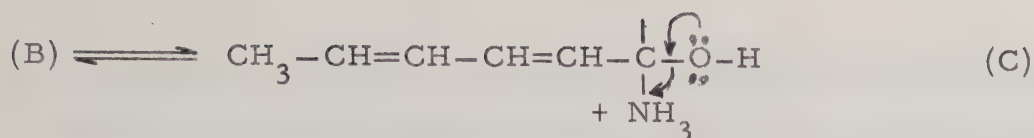


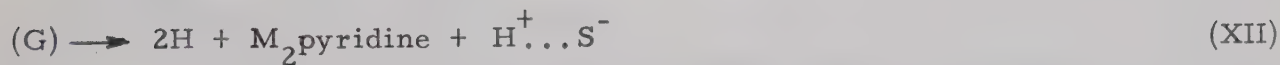
Schéma réactionnel (X)

(G) est la méthyl-2 dihydropyridine protonisée, substance très connue pour ses propriétés réductrices (⁵⁹). Deux possibilités peuvent alors se présenter :

1°) Déshydratation simple de la M₂ dihydropyridine donc apparition d'hydrogène dans la phase gazeuse :



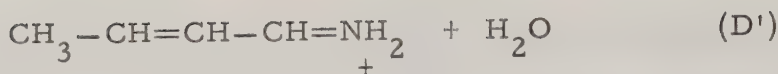
2°) Réduction d'une substance par la méthyl-2-dihydro-pyridine :



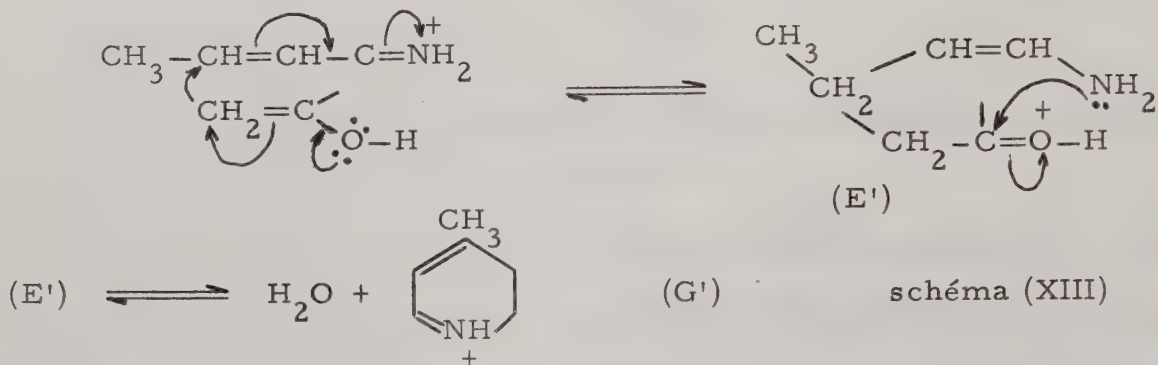
La première solution semble la plus probable car du cyclohexène injecté simultanément avec le mélange réactionnel n'a jamais été converti en cyclohexane. Par contre, l'analyse chromatographique avec l'azote comme gaz porteur met en évidence un pic d'hydrogène.

B - GAMMA CONDENSATION

Considérons le butène-2-al qui aurait suivi les étapes du schéma réactionnel précédent (X) jusqu'au stade (D), soit :

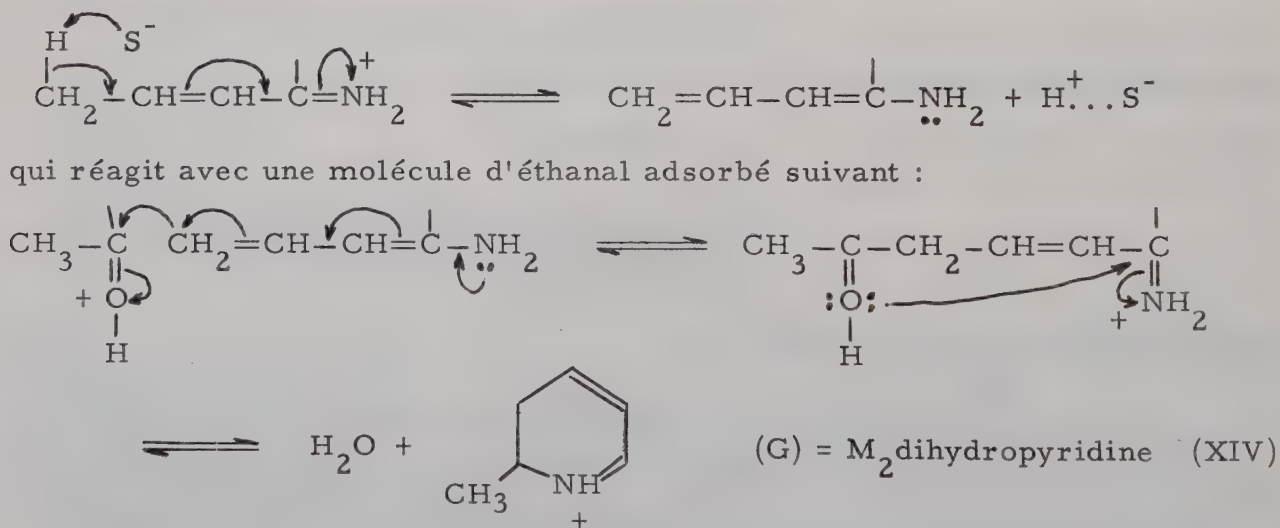


Une molécule d'éthanal énolisée (voir chapitre III, paragraphe I-C₁) peut se condenser sur (D') suivant :



(G') est la méthyl 4 déhydropyridine qui suit alors le même processus que son isomère (G).

Il est à noter que l'imine (D') adsorbée sur le solide peut, sous l'influence de la base associée au proton du catalyseur (sites $\text{H}^+ \dots \text{S}^-$) subir une réaction analogue à une énolisation de l'aldéhyde adsorbé (chapitre III, paragraphe I C₁).



C - CONSEQUENCES DUES A CES MECANISMES

Selon les schémas précédents (XIII et XIV), le butène-2-al (p = 1) ne conduit qu'aux méthyl-2 ou-4 pyridines. La méthyl-2 pyridine peut également se former selon le mécanisme d'alpha condensation (X) à partir de l'hexadiène-

2-4 al ($p = 2$). Le tableau 11 présente les bases pyridiques susceptibles de se former à partir des aldéhydes obtenus pour les premières valeurs de p et selon les trois types de mécanismes proposés (X, XIII et XIV).

p	1	2	3
Aldéhyde	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$	$\text{CH}_3(\text{CH} = \text{CH})_2\text{CHO}$ $\text{CH}_3 - \text{CH} = \underset{\text{CH} = \text{CH}_2}{\text{C}} - \text{CHO}$	$\text{CH}_3(\text{CH} = \text{CH})_3\text{CHO}$ $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{CH} = \text{CH}_2}{\text{C}} - \text{CHO}$
Alpha condensation	<u>M_2pyridine</u>	<u>M_2pyridine</u> M_2E_5 pyridine Propyl-2 pyridine	Propyl-2 pyridine M_2E_5 pyridine Pentyl-2 pyridine
Gamma condensation	<u>M_4pyridine</u>	M_4E_3 pyridine Propyl-4 pyridine	Pentyl-4 pyridine Propyl-4 E_3 pyridine

TABLEAU 11

Ce tableau montre qu'un catalyseur conduisant à un degré moyen de condensation de l'éthanal compris entre 1 et 2 devrait, selon l'hypothèse formulée, conduire à un rapport :

$$r = \frac{\text{moles de } \text{M}_2\text{pyridine}}{\text{moles de } \text{M}_4\text{pyridine}}$$

plus grand que celui obtenu sur une masse de contact conduisant à un degré de condensation de l'éthanal égal à 1.

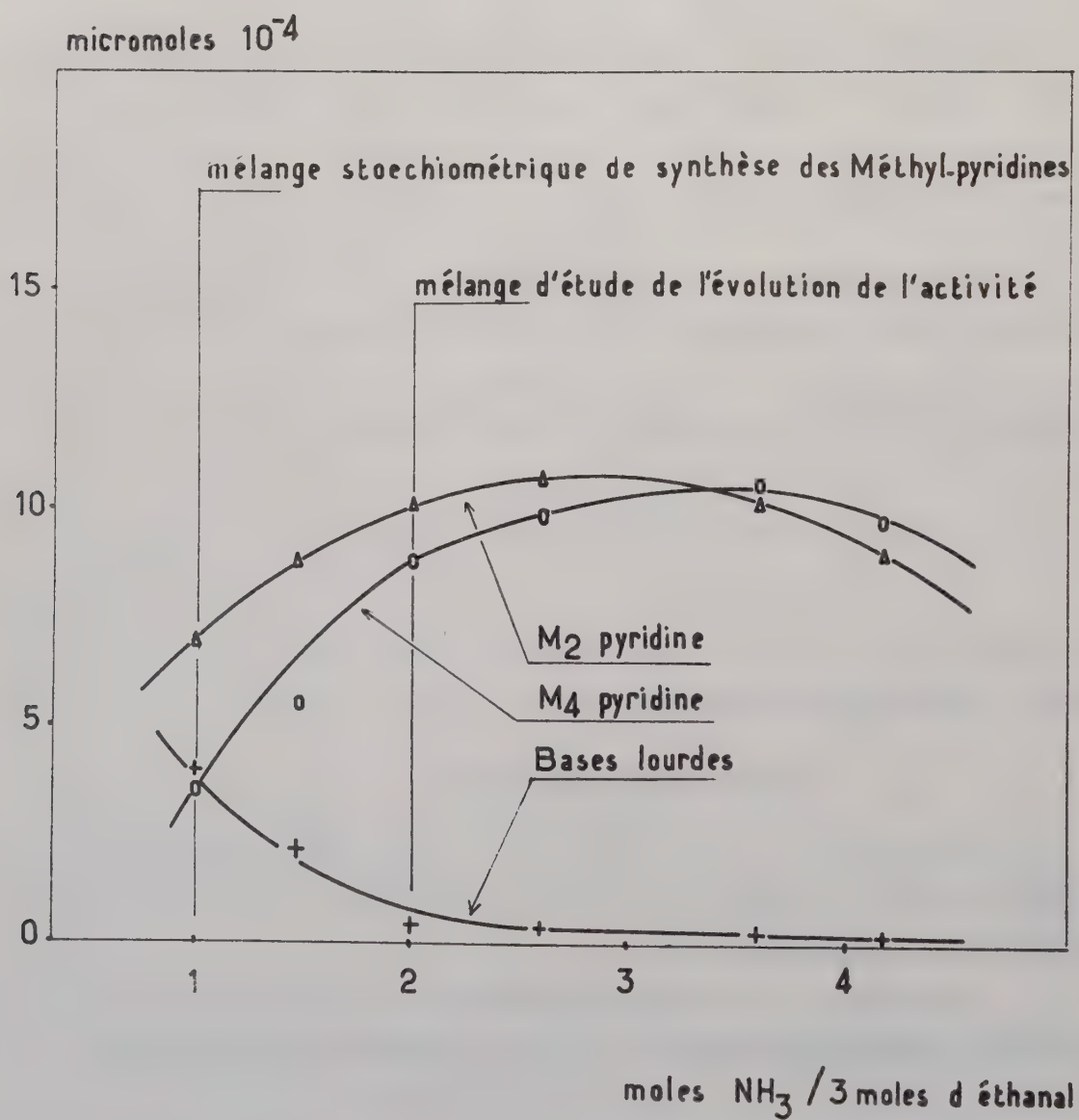
De même, un catalyseur pour lequel p décroît de 2 à 1 dans la conversion de l'éthanal devrait voir ce même rapport décroître.

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - Conditions expérimentales

L'analyse chromatographique est réalisée par séparation sur colonne de carbonax à 100° (chromatogrammes A et B, figure 27). Dans la

FIGURE 28



mesure du possible, les conditions expérimentales sont identiques à celles de la conversion de l'éthanal seul.

Catalyseur	30 mg de silice-alumine pure
Température	450°C $\pm$ 2
Débit	2500 cm ³ /h (débit du gaz vecteur)
Pression	mm de mercure
Temps de contact apparent	$t = \frac{\text{Volume catalyseur}}{\text{débit}} = 0,086 \text{ s}$

B - Influence de proportion d'ammoniac dans le mélange

LEVY et OTHMER (⁵⁴) montrèrent que l'augmentation de la proportion d'ammoniac au-delà de la valeur stoechiométrique de formation des méthyl-pyridines favorise la formation de celles-ci aux dépens des résines non basiques (produit de condensation de l'éthanal seul). Cependant, les courbes de la figure 28, obtenues sur un catalyseur d'activité stabilisée par cinq injections préalables, montrent une influence légèrement différente. En effet, si le maximum de production des méthyls-pyridines est bien retrouvé pour un rapport molaire sensiblement égal à l'unité, comme le montrèrent les auteurs précédents, il est constaté en outre que la production des bases légères augmente aux dépens des bases lourdes décelées par chromatographie. Or, au début de la réaction, les vitesses de formation de l'imine et de condensation de l'éthanal peuvent s'écrire :

$$\frac{d \text{ imine}}{dt} = k_1 [\text{NH}_3]^n [\text{CH}_3\text{CHO}]^m$$

$$\frac{d \text{ condensats}}{dt} = k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}]^{m'}$$

Lorsque la proportion d'ammoniac dans le mélange réactionnel augmente celle de l'éthanal décroît car le mélange est préparé et injecté à volume et pression constants. Les concentrations varient dans le même sens. La vitesse de

formation de l'imine est dans ces conditions favorisée aux dépens de la vitesse de condensation de l'éthanal. Ce qui, selon notre hypothèse, signifie une augmentation de la production en bases pyridiques légères pour une diminution des bases lourdes. Or, c'est effectivement ce qui est constaté expérimentalement. De plus, lorsque la concentration en ammoniac est élevée, la vitesse de formation de l'imine devient trop grande devant celle de la condensation et, comme le montre la figure 28, la production globale en bases pyridiques décroît, pour les valeurs du rapport molaire ammoniac - éthanal supérieures à un, il apparaît l'imine, l'imine hydratée (aminoéthanol) et des amines. Ce fait constitue un nouvel argument en faveur de notre hypothèse : lorsque la condensation de l'éthanal décroît, la production pyridique décroît également.

C - Etude de l'orientation de l'activité de la silice-alumine au cours de la réaction

Dans cette étude qui consiste à mettre en évidence, dans le mécanisme de synthèse, le rôle de la condensation de l'éthanal et de l'acidité de la masse de contact, il est nécessaire de choisir judicieusement le mélange réactionnel. L'étude précédente (figure 28) a montré qu'un fort excès d'ammoniac masque les réactions de condensation des aldéhydes et diminue beaucoup l'acidité du catalyseur ; de même, dans le cas où le mélange est stoechiométrique pour les réactions de formation des méthyl-pyridines (III et IV) elle a révélé la grande importance des réactions de condensation conduisant aux bases lourdes. Dans le but d'éviter les deux inconvénients, nous avons utilisé un mélange contenant deux moles d'ammoniac pour trois moles d'éthanal environ (voir figure 28).

Des injections de ce mélange sont effectuées toutes les quinze minutes sur le catalyseur commercial neuf. Le volume de mélange injecté est choisi de telle façon que la quantité d'éthanal mise en jeu soit sensiblement égale à celle utilisée dans les réactions de conversion de l'éthanal seul. Le taux de conversion de ce réactif est relativement constant pour chaque injection (88 %). Les résultats sont portés sur la figure 29 A.

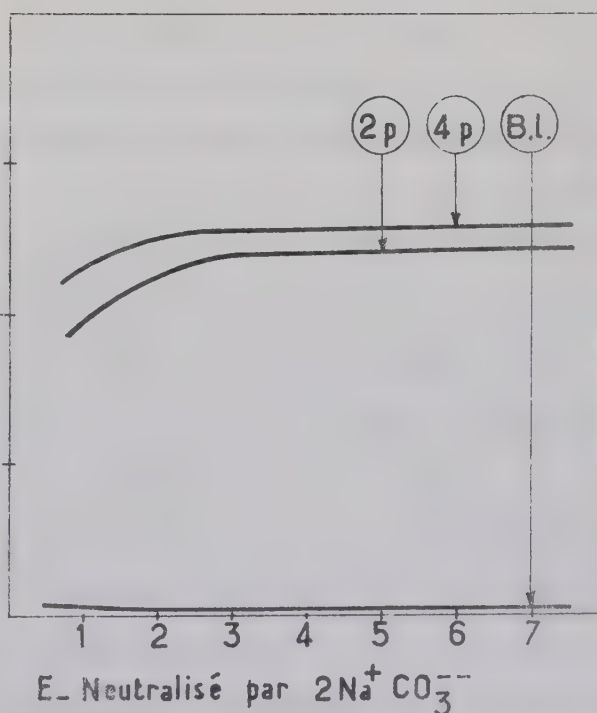
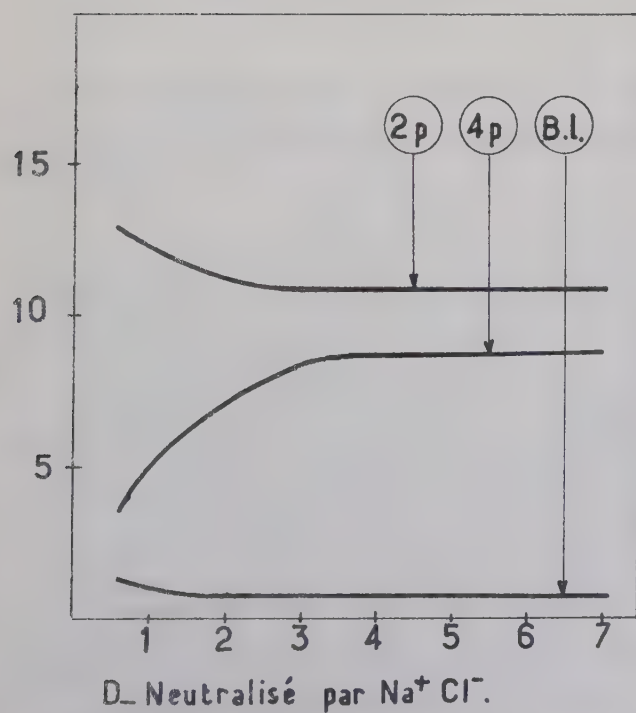
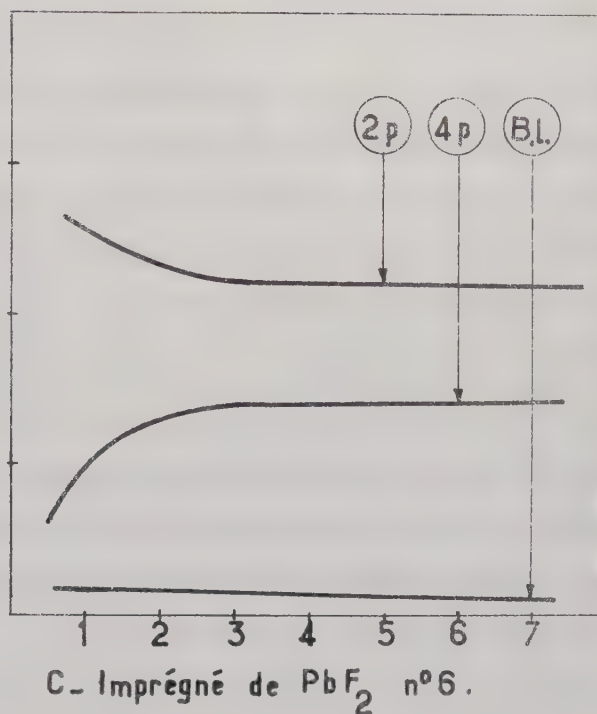
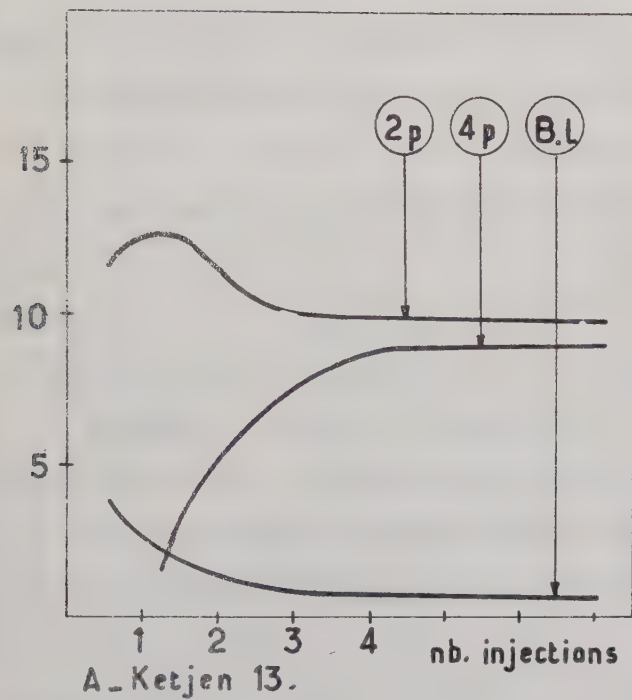
(2p) 2 picoline.

(4p) 4 picoline.

(B.L.) Bases lourdes.

FIGURE 29

Micromoles $\times 10^{-4}$



Conformément aux résultats du chapitre précédent, sur le degré moyen de condensation (p) de l'éthanal (figure 16, page 44) et à l'hypothèse formulée nous constatons :

1°) Pour la première injection, et bien que l'éthanal soit converti à 88 %, un rendement en bases pyridiques plus faible que ceux obtenus plus tard avec le même taux de conversion. Une fraction du réactif conduit donc à des produits indécélables chromatographiquement dans nos conditions expérimentales. Il apparaît exclu que ce soient des produits de polyacétalisation, réaction incompatible avec la température de synthèse (450°C) et inhibée par l'ammoniac comme l'a signalé LETORT (³⁸). Par contre, il est vraisemblable que le degré de condensation élevé de l'éthanal en début de réaction conduit, selon le mécanisme envisagé, à des bases pyridiques lourdes de condensation en carbone supérieures à 12 et indécélables chromatographiquement. Ces bases à haut point d'ébullition ne se désorbent pas et empoisonnent les sites très acides sur lesquels elles se forment. La désactivation de ces sites conduit, conformément aux résultats du chapitre III à un abaissement de p (degré moyen de condensation de l'éthanal) ce qui, selon notre hypothèse, entraîne un abaissement de la production en bases lourdes et une augmentation des bases légères, ce qui est effectivement constaté (figure 29 A).

De plus, lorsque p décroît et se rapproche de sa valeur $p = 2$, et selon les prévisions de notre hypothèse (tableau 11), la production de M_2 pyridine augmente et il se forme une très faible quantité de M_4 pyridine.

2°) Pour les injections suivantes (de la deuxième à la cinquième) la production de M_2 pyridine diminue au profit de la M_4 pyridine et les bases lourdes ne sont plus décelées qu'en petite quantité. Cette évolution correspond selon l'hypothèse avancée (tableau 10) à des valeurs de p décroissantes de $p = 2$ et $p = 1$. Or, la figure 16 (page 44) rendant compte des valeurs de p indique pour ces injections, des valeurs de $p > 2$. Ce décalage ne semble pas anormal car, d'une part cette courbe est établie à 185° alors que la synthèse est effectuée à 450°, d'autre part, lors de la synthèse, les réactions de condensation sont concurrencées par la formation de l'imine. Il faut donc logiquement

s'attendre, à ce qu'au cours de la synthèse, p diminue plus vite que lors de la conversion de l'éthanal seul. Il atteint donc plus rapidement une valeur constante en synthèse. Effectivement, la production des méthyl-pyridines se stabilise dès la cinquième injection alors que p n'est constant qu'après la huitième injection.

V - SYNTHÈSE A PARTIR DU BUTÈNE 2 AL

La confirmation expérimentale qui vient d'être établie pour les mécanismes avancés plus haut permet de comprendre les divergences, citées au début du présent chapitre, entre les travaux de TCHITCHIBABINE (⁵²) et de DÜRKOPF (⁵⁰). En effet, les schémas qu'ils proposent sont du même type si l'on décompose le butène-2-al en éthanal, ce qui est possible, cette réaction étant équilibrée ; il vient alors pour le schéma de DÜRKOPF (I) :



Ce schéma est bien conforme à celui de l'alpha-condensation, proposé par TCHITCHIBABINE, avec condensation de l'ammoniac ou deux groupes carbonyles.

Des schémas identiques ne peuvent rendre compte de phénomènes différents. Il convient de chercher une autre explication au fait que la synthèse à partir de l'éthanal conduit à la M_2E_5 pyridine, alors que réalisée à partir du butène-2-al, elle produit beaucoup plus de M_4E_3 pyridine que de M_2E_5 pyridine, comme le montre la comparaison des chromatogrammes A et B de la figure 23. Cette explication s'obtient facilement à partir des mécanismes avancés plus haut. En effet, on peut avoir à partir du butène-2-al les réactions suivantes :



Par contre, si la synthèse est effectuée à partir de l'éthanal, les probabilités de rencontre sont exactement inversées et c'est la M_{2E_5} -pyridine qui se forme.

D'autre part, la comparaison sur la figure 23 des chromatogrammes A et B montre que le rapport :

$$r' = \frac{\text{moles pyridine} \times 100}{\text{moles bases pyridiques}}$$

prend les valeurs suivantes :

Type de synthèse	r'
Synthèse avec le butène-2-al	$r'_A = 8,5$
Synthèse avec l'éthanal	$r'_B = 3,4$

Or, selon le mécanisme avancé la pyridine se formerait suivant :



Il a été montré que le formaldéhyde provient de la coupure par l'eau de la forme énolique du butène-2-al, selon la réaction inverse de la condensation des aldéhydes :



(voir chapitre III, paragraphe I C, 1°). Cette réaction doit être observée surtout lorsque le réactif de base est le butène-2-al. Les valeurs de r'_A et r'_B trouvées ci-dessus vont dans ce sens ⁽¹⁾.

(1) La formation de pyridine était généralement attribuée aux propriétés craquantes des catalyseurs qui désalcoyleraient ainsi les méthyl-pyridines en particulier lorsque celles-ci sont encore sous la forme de dihydro-méthyl-pyridines. Ce fait semblait confirmé par la présence d'hydrocarbures éthyléniques et de méthane. Or, le mécanisme que nous proposons est tout à fait opposé à cette conception. En effet, d'une part nous avons vu que les oléfines proviennent de la décarbonylation des aldéhydes (voir chapitre III, paragraphe I B, 2), d'autre part, les bases pyridiques alcoylées sont très

Il est à remarquer que les bases pyridiques de condensation impaire en carbone proviennent de l'aldolisation soit du formaldéhyde, soit du propenal formé selon la réaction (XVII). Ces bases, autre que la pyridine, ne représentent ^{pas} plus d' 1 % du total en moles de toutes les bases produites, c'est pourquoi elles ne figurent pas sur les chromatogrammes.

VI - INFLUENCE DE L'ACIDITE DU CATALYSEUR

L'étude de l'évolution de l'activité du catalyseur a été poursuivie sur des solides d'acidités différentes décrites au chapitre II. Elle a conduit aux résultats de la figure 29. Ceux-ci sont rapportés à un même taux de conversion de l'éthanal (88 %) et analysables de la manière suivante :

1°) Avant stabilisation de l'activité (au cours des cinq premières injections)

L'influence de l'acidité de catalyseur sur le degré moyen de condensation (p) a été dégagée par l'étude des courbes de la figure 24. La neutralisation partielle de l'acidité se traduit principalement par une augmentation de la production de butène-2-al aux dépens de la polycondensation au cours des premières injections. D'après le mécanisme proposé, il doit être observé, au cours de ces injections, une diminution de la production des bases lourdes décelées, en même temps qu'un abaissement du degré moyen de condensation, abaissement obtenu par neutralisation croissante du gel mixte commercial. Ce fait est effectivement constaté lorsque l'on compare, pour chaque catalyseur,

stables à 500° sur le catalyseur Ketjen 13 %. Enfin le rapport :

$$r'' = \frac{\text{moles pyridines}}{\text{moles méthyl-pyridines}}$$
 est remarquablement constant sur les différents catalyseurs sodés dont les propriétés craquantes diminuent lorsque la quantité de sodium échangée avec le gel augmente (¹¹), ce qui exclu la désalcoylation par craquage des méthyl-pyridines en pyridine.

la quantité de bases lourdes décelées lors des premières injections (figure 29) au degré moyen de condensation correspondant (figure 24).

D'une manière générale, le rapport des bases lourdes décelées (C_8 , C_{10}) aux bases légères (C_6) décroît avec l'acidité du solide catalytique. Et, comme la désactivation semble due aux bases lourdes non décelées par chromatographie, on en déduit que plus la masse de contact sera neutralisée, moins elle sera sujette à l'empoisonnement et à l'encrassement par ces bases. Ceci est effectivement confirmé par la couleur du catalyseur après réaction, le Ketjen commercial devenant noir, alors que le Ketjen neutralisé par une solution de carbonate de sodium reste blanc. De plus, si l'empoisonnement diminue avec l'acidité, il doit être observé une stabilisation plus rapide de $\underline{p}$ pour les masses neutralisées, donc de la production en bases pyridiques. C'est ce que montre clairement la figure 29.

2°) Après stabilisation de l'activité :

Le tableau 12 permet la comparaison du rapport :

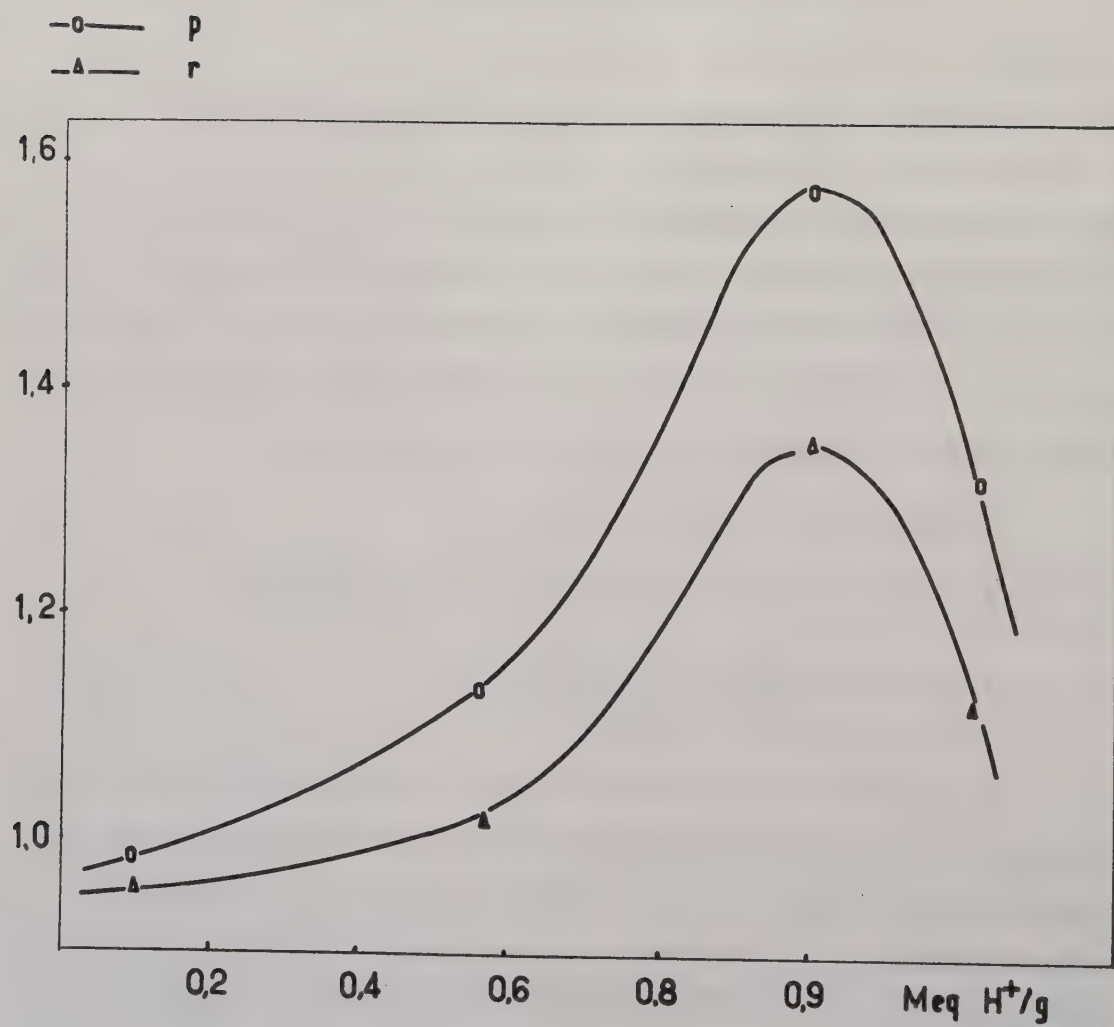
$$r = \frac{\text{moles } M_2 \text{ pyridine}}{\text{moles } M_4 \text{ pyridine}} ,$$

et des valeurs de $\underline{p}$ obtenues après stabilisation de celui-ci (à partir de la sixième injection) sur les catalyseurs acides plus ou moins neutralisés.

Catalyseur		r	p
Ketjen 13 %	A	1,15	1,35
neutralisé NaCl	C	1,40	1,60
neutralisé NaCH_3COO	D	1,03	1,15
neutralisé Na_2CO_3	E	0,95	1,00
Ketjen 13 %		1,15	1,35
+ PbF_2 n° 3		2,10	1,32
" n° 4		1,87	1,30
" n° 5		1,68	1,25
" n° 6		1,61	1,23
" n° 7		1,60	1,20

TABLEAU 12

FIGURE 30



Rappelons que selon notre hypothèse les M_2 et M_3 pyridines se forment à partir du butène-2-al ($p = 1$), la base méthylée en 2 se produit également à partir de l'hexadiène-2-4-al ($p = 2$). Donc lorsque p décroît de 2 à 1 le rapport r doit également décroître.

Pour les gels neutralisés par l'ion sodium, il est constaté effectivement un parallélisme très net entre p et r (figure 30) ce qui confirme à nouveau la validité de l'hypothèse. Le catalyseur acide commercial se comporte comme un solide plus neutralisé que le gel traité par une solution de chlorure de sodium, cette neutralisation est vraisemblablement due aux bases lourdes produites sur les centres très acides, et qui, vu leur haut point d'ébullition restent sur le solide catalytique.

Dans le cas des gels imprégnés de fluorure de plomb, le même parallélisme apparaît, toutefois lorsqu'il est comparé aux valeurs de p le rapport r semble anormalement élevé, devant celui obtenu sur le catalyseur non imprégné. Une explication très probable de cette divergence peut être obtenue en considérant la distribution des forces acides telle que le tableau 13 la donne :

Catalyseur	Forte acidité % sites faible acidité					
	-8,3	-5,7	-3	2	3	pKa
Ketjen 13 % neuf	68	15,5	3,5		13	
Ketjen 13 % après fonctionnement		48,5	9		42,5	
Ketjen 13 % + 10,7 % de PbF_2 (n° 6)		100				

TABLEAU 13

En effet, après un certain temps de fonctionnement des catalyseurs en synthèse, on peut admettre que les sites très acides de $pKa < -8,3$ sont empoisonnés par les bases lourdes non désorbées. La nouvelle distribution des sites, en pourcentage, du Ketjen 13 % est donc celle indiquée sur le

tableau 13 (2e ligne) tandis que la distribution du solide imprégné de fluorure est inchangée.

On constate alors que 48,5 % des sites du Ketjen conduisent au même rapport r que la masse traitée au fluorure de plomb, soit $r = 1,61$ (tableau 12). De plus, 42,5 % des sites conduisent à un rapport sans doute très voisin de celui obtenu sur le gel neutralisé par une solution de carbonate de sodium, soit $r = 0,95$. Il est donc normal que le rapport global soit situé entre ces deux valeurs. Cette anomalie n'est donc qu'une conséquence de la dispersion des forces acides des sites de la silice-alumine (Ketjen 13 %) alors que les sites du même gel imprégné au fluorure ont tous sensiblement même force, ce qui rend ce catalyseur nettement plus sélectif.

CONCLUSIONS GENERALES

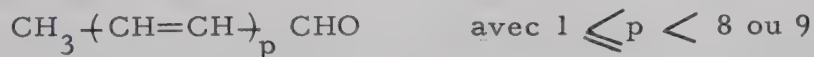
La recherche du mécanisme de la synthèse pyridique à partir de l'éthanal et de l'ammoniac à 450° au contact d'un catalyseur silice-alumine traité préalablement durant 12 heures à cette température, a nécessité trois séries d'étude.

1°) Détermination de la nature de la conversion catalytique de l'éthanal gazeux

Les résultats expérimentaux nous conduisent à admettre l'existence de quatre types de réactions suivant la température :

a) A température modérée, la polyacétalisation conduit aux bas polymères de structure $-(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O})_n$. Cette réaction apparaît comme très limitée, se déroulant sur les sites les plus acides rapidement empoisonnés et encrassés par le polymère lui-même qui ne peut se désorber.

b) A toutes les températures étudiées, la polyaldolisation suivie de déshydratation donne un polymère de structure :



Cette polycondensation est réversible, c'est à-dire que l'eau peut, sur le catalyseur, scinder le polymère au niveau des doubles liaisons carbone-carbone.

c) A partir de 200°, la dégradation des aldéhydes suit le schéma réactionnel :



d) Dès 200°, il y a cokéfaction des molécules lourdes déposées sur la masse de contact.

L'étude de l'évolution dans le temps de l'activité du catalyseur à 185° montre que la polyacétalisation est très vite limitée et que le degré moyen de condensation aldolique décroît rapidement pour se stabiliser vers la valeur $p = 1,4$. Ce fait est attribué à l'empoisonnement, par les polycondensats les plus lourds, des sites les plus acides sur lesquels ils sont formés.

2°) Influence de l'acidité des catalyseurs dans la conversion de l'éthanal à 185°.

Dans une première phase de cette étude, nous avons préparé et étudié des catalyseurs d'acidités différentes. Deux types de solides catalytiques ont été utilisés : le ketjen 13 % plus ou moins neutralisé par l'ion sodium et le même support diversement imprégné par le fluorure de plomb. L'étude physicochimique de ce dernier catalyseur a montré l'existence d'une réaction superficielle exothermique entre le support et le fluorure. La nature de celle-ci est très complexe et n'a pu être expliquée de façon précise. Toutefois, il est probable qu'elle concerne surtout l'alumine et pas ou peu la silice ; de ce fait, les sites de Lewis sont modifiés. Les nouveaux sites acides sont fortement hydratables car ils retiennent à 450° beaucoup plus d'eau que le support non imprégné. Ces résultats vont dans le sens de l'hypothèse formulée par WEILL, PRETTRE, TRAMBOUZE et PERRIN ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾ selon laquelle le pic exothermique (580°) observé par analyse thermique différentielle sur le gel Ketjen 13 % proviendrait de l'hydratation de sites de Lewis par l'eau interne migrant vers la surface. L'imprégnation de ce gel par le fluorure de plomb exalte effectivement ce pic.

La distribution des forces acides des sites, déterminée par l'adsorption en milieu anhydre d'indicateurs correspondant à divers pK_a , est très serrée pour les catalyseurs au fluorure de plomb, ce qui leur confère une sélectivité supérieure à celle du gel Ketjen 13 % commercial dont les

forces acides sont très dispersées.

Dans une deuxième phase, nous avons étudié l'évolution de l'activité de ces catalyseurs lors de la conversion de l'éthanal seul à 185°. On observe la disparition de la polyacétalisation initiale lorsque les sites de pKa inférieurs à - 8,3 sont éliminés. De même, il est constaté un abaissement général du degré moyen de condensation de l'éthanal (p) lorsque la force acide des sites actifs décroît. Sur le gel fortement sodé par une solution de carbonate de sodium p est égal à un, autrement dit, la polycondensation ne dépasse pas le stade de la crotonisation.

3°) La combinaison de ces résultats a permis d'émettre l'hypothèse selon laquelle la polycondensation de l'éthanal joue un rôle important dans la synthèse pyridique contrairement à ce qui semblait admis jusqu'à présent. Un mécanisme est proposé, dans lequel interviennent les sites acides accepteurs d'une paire d'électrons (sites de Lewis et H^+), qui fait appel aux données récentes des théories et techniques de la chimie organique. D'après ce mécanisme, la nature des bases pyridiques obtenues dépend étroitement du degré de condensation de l'éthanal. Ainsi le butène-2-al ($p = 1$) doit conduire aux méthyl-2 et méthyl-4 pyridines, alors que l'hexadiène 2-4-al ($p = 2$) ne peut mener qu'à la méthyl-2-pyridine. S'il en est bien ainsi, le rapport

$$r = \frac{\text{moles } M_2 \text{ pyridine}}{\text{moles } M_4 \text{ pyridine}}$$

doit diminuer lorsque p décroît de 2 à 1. L'expérience a confirmé cette déduction lors de l'étude, en synthèse, de l'évolution de l'activité pyridique du catalyseur parallèlement à l'évolution de p.

D'un point de vue pratique, si l'on veut réaliser industriellement la synthèse des seules M_2 et M_4 pyridines, il apparaît nécessaire d'utiliser un catalyseur conduisant à un degré de condensation de l'éthanal égal à l'unité. Le gel Ketjen sodé par une solution de carbonate de sodium semble le plus

indiqué.

Dans le cas où la production de M_2 pyridine serait la plus intéressante, une silice-alumine imprégnée de 3 à 5 % de fluorure de plomb apparaît préférable bien que la quantité de bases lourdes produites ne soit pas négligeable avec ce catalyseur.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) KOKES J.R., TOBIN Jr H., EMMET P.H. - J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 5860.
- (²) De MOURGUES L., CAPONY J., - J.I.E.M.S.I.C., 1961, 66-67.
De MOURGUES L., FICHET M., CHASSAING G. - Bull. Soc. Chim. Fr., 1962, 10, 1918.
- (³) De MOURGUES L. - Chim. Anal., 1963, 45, 103.
- (⁴) GENIN Ch. - Thèse, Lyon, 1963.
- (⁵) HAMMOND M.A., WITHROW J.R. - Ind. Eng., 1933, 25, 653.
- (⁶) CREMER E. - Détermination de l'influence du support sur le volume de rétention à des charges différentes. - Note Perkin Elmer Fr. 18 G.C.
- (⁷) Brevets anglais - Distillers Co, 1962, 887.688 et 907.059.
Brevets américains - Shell Development Co, 1950, 2 528 978.
Consulter également : 2 744 904 et 2 780 627.
- (⁸) Brevets anglais - Distillers Co, 1963, 917 765. Voir également : 790 994 ; 807 618 ; 887 688 ; 900 799 ; 906 469 ; 906 528 ; 920 526 ; 923 347.
Brevets américains - MAHAN S.E. - Phillips Petroleum Co, 1950, 2 523 580. Consulter aussi : 2 807 618.
- (⁹) Brevets américains - ARIES R.S. - New York, 1955, 2 698 742 et 2 700 042.
- (¹⁰) DUBIEN J. - Thèse, Lyon, 1964.
- (¹¹) BARTHOMEUF D. - Thèse, Lyon, 1963.
- (¹²) LASSIEUR A. - Analyses des Silicates, Paris, 1951, Dunod Ed., p. 150.
CHARLOT G., BEZLER D. - Analyse Quantitative Minérale, Paris, 1955, Masson Ed., p. 646-651.
- (¹³) TURLIER P. - Thèse, Lyon, 1959.
- (¹⁴) WEILL J.L. - Thèse, Lyon, 1960.
- (¹⁵) CHARCOSSET H. - Thèse, Lyon, 1964.
- (¹⁶) MAZIERES Ch. - Thèse, Paris, 1960.
- (¹⁷) BANASHEK, PATSUKOVA, RASSONSKAYA - Zh. Fiz. Khim., Nansk, U.R.S.S., 1956, 27, 223.

- (¹⁸) HEDVAL J.A. - Einführung in die Festkörperchemie. Fried Vieweg S., Braunschweig, 1952, 182-183.
- (¹⁹) De MOURGUES L. - Thèse, Lyon, 1957.
- (²⁰) WALLING C. - J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 1164.
- (²¹) HAMMET L.P., DYERUP A.J. - J. Am. Chem. Soc., 1932, 54, 2721.
- (²²) TAMELE M.W. - Discuss. Farad. Soc., 1950, 8, 270.
- (²³) HIRSCHLER A.E., SCHNEIDER A. - Symposium on Theoretical Aspects of Heterogeneous catalysis, 1959 ;
- J. Chem. Eng. Data, 1961, 6, 313.
HIRSCHLER A.E. - J. of Cat., 1963, 5, 2, 428.
- (²⁴) BARTHOMEUF D. - Inst. Rech. sur Cat., Villeurbanne, Fr., non publié.
- (²⁵) ANTIPINA, SIMANOV, TCHERNOV - Univ. Moscou, 1962, 4.
- (²⁶) THILO P. - Ztscher. Kristallogr., 1939, 101, 345.
- (²⁷) PRETTRE M., TRAMBOUZE Y., PERRIN M., WEILL J.L. - C.R. Acad. Sc., 1958, 247, 998-1000.
- (²⁸) PRETTRE M., TRAMBOUZE Y., PERRIN M., WEILL J.L., BARTHOMEUF D. - Congrès de Catalyse, Paris, 1960.
- (²⁹) TCHOUBAR B. - Mécanismes Réactionnels en Chimie Organique, 1960, Paris, Dunod Ed.
- (³⁰) FELKIN H. - Bull. Soc. Chim. Fr., 1956, 184, 1510.
- (³¹) HINSHELWOOD, WINKLER - Proc. Roy. Soc., 1935, A 149, 355.
- (³²) LETORT M. - Thèse, Paris, 1937.
- (³³) BAUMGARTNER, GLATZEL - Berichte, 1928, 59, 2659.
- (³⁴) HAMMET L.P. - Physical Organic Chemistry, Mc Graw Hill, New-York, 1956.
- (³⁵) HÜCKEL W. - Theoristische Grundlagen der Organischen Chemie, 1952 et 1954, Akad. Verlag., Leipzig.
- (³⁶) NEWMAN M.S. - Steric Effects in Organic Chemistry, 1956, Wiley, New-York.
- (³⁷) LETORT M. - C.R. Acad. Sc., 1936, 202, 767.
- (³⁸) LETORT M., MATHIS P., C.R. Acad. Sc., 1955, 241, 1765.
- (³⁹) VOGL O. - J. Polymer Sci., 1960, 46, 261.
- (⁴⁰) TRAVERS M.S. - Trans. Farad. Soc., 1936, 32, 246.

- (⁴¹) FURUKAWA J., SAEGUSA T. - Polymerisation of aldehydes and oxydes
1961, Kyoto Univ., Interscience Publ., New-York et Londres.
- (⁴²) HIBBERT H., HILL H.S. - J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 734.
- (⁴³) SPÄTH, LORENZ, FREUND - Berichte, 1943, 76, 523, 725.
- (⁴⁴) MARSUI K. - J. Chem. Soc. Japan, 1941, 61, 712.
- (⁴⁵) LANGENBECK W. - Oel und Kohle, 1941, 40, 206.
- (⁴⁶) FRANKENBERGER W., HAMMERSCHMIDT H., ROESSLER G. - Brevet
américain, 2 190 184, 1940.
- (⁴⁷) DEGERING, STOUT - J. Polym. Sci., 1951, 7, 653.
- (⁴⁸) IMOTO T. - Communication, 11e Congrès Soc. Chim. Japan, 1958,
Tokyo.
- (⁴⁹) SMYERS W.H. - Brevet américain, 1942, 2 274 747.
- (⁵⁰) DÜRKOPF, SCHLAUGK - Berichte, 1888, 21, 294.
- (⁵¹) TCHITCHIBABINE, OPARINA - Berichte, 1927, Go, 1877.
- (⁵²) TCHITCHIBABINE, - Bull. Soc. Chim. Fr., 1937, 4, 1831.
- (⁵³) TCHITCHIBABINE - J. Rus. Phys. Chem. Soc., 1924, 54, 603 ;
J. Prakt. Chem., 1924, 2, 107, 154.
- (⁵⁴) LEVY S.L., OTHMER D.F. - Ind. Eng. Chem., 1955, 47, 789.
- (⁵⁵) ALDER, OFFERMANN, RÜDEN - Berichte, 1941, 74, 905.
- (⁵⁶) ALDER, DÜDEN - Berichte, 1941, 74, 920.
- (⁵⁷) BARBER H.J., LUNT E. - J. Am. Chem. Soc., 1960, 1187-1194.
- (⁵⁸) DEWAR M.J.C. - The electronic theory of organic chemistry, 1950,
Oxford.
- (⁵⁹) LANSBURY, PETERSON - J. Anal. Chem. Soc., 1961, 83, 3536.
J. Anal. Chem. Soc., 1962, 84, 1756.
- (⁶⁰) TRAMBOUZE Y. - Chimie Moderne, 1957, 14 ; Bull. Ass. Tech. Pétrole
1961, 145.
- (⁶¹) BANDIERA J. - Thèse, Lyon (à paraître).
- (⁶²) KUBOKAWA J.Y. - J. Phys. Chem., 1963, 67, 769.

TABLE des MATIERES

	Page
INTRODUCTION. -	1
CHAPITRE I. - APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	5
I - <u>Appareillage</u>	7
A - Microréacteur	
B - Circuit des réactifs (éthanal seul)	
B' - Circuit des réactifs de synthèse	
B'' - Injection des réactifs liquides	
C - Circuit chromatographique	
D - Enregistrement, contrôle et régulation	
II - <u>Techniques expérimentales</u>	16
A - Etalonnage	
B - Identification des pics chromatographiques	
CHAPITRE II. - ELABORATION ET ETUDE DES CATALYSEURS	19
I - <u>Modifications de la masse catalytique</u>	19
1°) Neutralisation par l'ammoniac	
2°) Neutralisations par l'ion sodium	
3°) Imprégnation au fluorure de plomb	
4°) Conditions stockage	
II - <u>Etude physico-chimique</u>	23
1°) Analyse thermique différentielle	
2°) Etude de l'acidité	28
III - <u>Conclusions</u>	34
CHAPITRE III. - CONVERSION CATALYTIQUE DE L'ETHANAL	35
I - <u>Etude générale de la réaction</u>	36
A - Résultats expérimentaux	
B - Hypothèses sur le schéma réactionnel global	47
C - Vérification expérimentale par la conversion d'autres aldéhydes	
D - Mécanisme catalytique de la conversion	54
II - <u>Influence de l'acidité du catalyseur</u>	57
A - Catalyseur sur lequel l'ammoniac est chimisorbé	
B - Silice-alumine imprégnée de fluorure de plomb	
C - Silice-alumine neutralisée par l'ion sodium	
III - <u>Conclusions</u>	63

	Page
CHAPITRE IV - SYNTHESE PYRIDIQUE	65
I - Notations et définitions	
II - Rappel des travaux antérieurs	66
III - Hypothèse sur le mécanisme de la cyclisation pyridique à partir de l'ammoniac et des produits de condensation de l'éthanal	70
A - Alpha-Condensation	
B - Gamma-Condensation	
C - Conséquences	
IV - Résultats expérimentaux	73
V - Synthèse à partir du butène-2-al	79
VI - Influence de l'acidité	82
CONCLUSIONS GENERALES	87
BIBLIOGRAPHIE	91

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

METHODES DE MISE EN EVIDENCE DES IONS CARBONIUM

Vu,

Les membres du Jury,

MM. M. PRETTRE

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

J. DREUX

L. de MOURGUES

Vu et approuvé,

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 3 février 1965

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS



